

Isocyanid-, Carbin- und Heterocyclen-verbrückte Metallkomplexe

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Friedrich Schoder

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung : 20. Mai 1985

Vorsitzender der Promotionskommission :

Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter :

Professor Dr. W.P. Fehlhammer

Zweitberichterstatter :

Professor Dr. D. Sellmann

Die vorliegende Arbeit wurde von November 1981
bis Oktober 1984 am Institut für anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg
und vom November 1984 bis April 1985
am Institut für anorganische und analytische Chemie
der Freien Universität Berlin
unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. W.P. Fehlhammer
durchgeführt

Herrn Prof. Dr. W.P. Fehlhammer sei an dieser Stelle
besonders gedankt für das ständige Interesse, das er
meiner Arbeit entgegenbrachte, für seine wertvollen
Ratschläge und die anregende Diskussion, die maßgeb-
lich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Dr. L. Zapf und Herrn Köhler danke ich für die
Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. A. Völkl für
die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren und Frau Dipl.-Chem.
U. Plaia und Herrn Prof. Dr. H. Hartl für die Durchführ-
ung der Röntgenstrukturanalysen.
Mein besonderer Dank gilt ferner allen Mitarbeitern der
beiden Institute und insbesondere unseres Arbeitskreises
für ihre große Hilfsbereitschaft.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis :

1. Isocyanid-verbrückte Metallkomplexe.....	1
1.1. Einleitung und Problemstellung.....	1
1.2. Synthesen und Eigenschaften von Isocyanid-verbrück- ten Komplexen des Typs $[\text{FeCp}(\text{CNR})_2]_2$	3
1.2.1. Allgemeines.....	3
1.2.2. Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)tetra(phenyl- isocyanid)dieisen und Bis(cyclopentadienyl)tetra- o-tolylisocyanid)dieisen durch Reduktion mit Zink oder Natrium.....	4
1.2.3. Anwendung der "Reduktionsmethode" auf $[\text{FeCp}(\text{CNMe})_3]$ Cl und $[\text{FeCp}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_3] \text{PF}_6$	6
1.2.4. Diskussion.....	8
1.3. Monoisocyanid-verbrückte Dieisenkomplexe $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2$ $(\text{CO})_3\text{CNR}]$. Einführung funktioneller Isocyanide auf einem neuen Weg.....	10
1.3.1. Einleitung und Problemstellung.....	10
1.3.2. Komplexe mit α -CH-aciden Isocyaniden.....	11
1.3.3. Komplexe mit Hydroxyisocyaniden.....	14
1.3.4. Versuche zur Darstellung von Monoisocyanid-Komple- xen des Typs $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNR}]$ mit Me_3SiCN und CNNPPh_3	18
1.4. Protonierung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{OH}]$	19
2. Carbin-verbrückte Metallkomplexe.....	26
2.1. Einleitung und Problemstellung.....	26
2.2. Darstellung des Halogeno-isocyanids.....	27

2.3. Umsetzung von 4-Chlor-butylicyanid mit den einkernigen Metallverbindungen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ und $[\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{THF}]$	28
2.4. Umsetzung von 4-Chlor-butylicyanid mit Platin(II)-Platin(0)- und Molybdän(0)-Komplexen.....	29
2.5. Umsetzung von 4-Chlor-butylicyanid mit Carbonylmetallaten.....	32
2.6. Umsetzung von 4-Chlor-butylicyanid mit $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCCH}_3]$	34
2.7. Umsetzung von 4-Chlor-butylicyanid mit $[\text{Chlorobis}(\text{diphenylphosphino})\text{methan}]$ palladium - dimer.....	37
2.8. Umsetzung von 4-Chlor-butylicyanid mit $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$	39
2.9. Umsetzung von 4-Chlor-butylicyanid mit den anionischen Komplexen $\text{NMe}_4 [\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2 [\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$	41
2.10. Struktur von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}\}_2]$	43
3. Metallkomplexe mit Heterocyclen - Brücken.....	53
3.1. Einleitung und Problemstellung.....	53
3.2. Reaktionen von α -deprotonierten Isocyanessigsäureethylester-Komplexen mit kationischen Isocyanid-, Thiocarbonyl- und Carbonyl-Komplexen.....	56
3.2.1. Ausgangsverbindungen.....	56
3.2.2. Umsetzung von $\text{Li} [\text{M}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit metallkoordinierten Isocyaniden.....	57
3.2.2.1. Umsetzung mit Alkylisocyanideisen-Komplexen.....	59
3.2.2.2. Umsetzung mit den Arylisocyanideisen-Komplexen $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CNPh}] \text{PF}_6$ und $[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{CNPh})_2] \text{PF}_6$...	59
3.2.2.3. Umsetzung mit $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3] \text{Cl}$	60

3.2.2.4. Struktur von Pentacarbonyl [1-phenyl-4-carbethoxy-5-(cyclopentadienyl-diphenylisocyanid-eisen)-imidazolin-2-yliden] chrom.....	65
3.2.3. Umsetzung von $\text{Li} [\text{W}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$ mit dem Thiocarbonyl-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CS}] \text{PF}_6$	70
3.2.4. Umsetzung von $\text{Li} [\text{W}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$ mit Carbonyl-Komplexen.....	73
3.3. Reaktionen des "Chrom-Nitrilimins" $\text{NET}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ mit kationischen Isocyanid-, Thiocarbonyl- und Carbonyl-Komplexen.....	83
3.3.1. Ausgangsverbindungen.....	83
3.3.2. Versuche zur Alkylierung instabiler Cycloadditionsprodukte des Isodiazomethan-Liganden.....	83
3.3.3. Umsetzung des Chrom-Nitrilimins $\text{NET}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ mit dem kationischen Isocyanid-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3] \text{Cl}$	85
3.3.4. Umsetzung des Chrom-Nitrilimins $\text{NET}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ mit dem Thiocarbonyl-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CS}] \text{PF}_6$	88
3.3.5. Umsetzung des Chrom-Nitrilimins $\text{NET}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ mit dem Carbonyl-Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_6] \text{PF}_6$	90
3.4. Metallierung α -CH-acider Isocyanid-Liganden.....	96
3.4.1. Einleitung.....	96
3.4.2. Versuche zur Metallierung von $\text{Li}[\text{W}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$	97
3.4.3. Versuche zur Metallierung des Chrom-Nitrilimins $\text{NET}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$	99

4. Isocyanidsynthesen am Metall.....	104
4.1. Einleitung und Problemstellung.....	104
4.2. Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Bis(trimethyl- silyl)methylamin.....	105
4.3. Umsetzung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_3] \text{Cl}$ mit monosilylierten Aminen und Amin/Trimethylchlorsilan/Triethylamin.....	108
5. Experimenteller Teil.....	110
5.1. Allgemeines.....	110
5.2. Synthesen der Isocyanid-verbrückten Komplexe.....	111
5.3. Synthesen von Carbin-verbrückten Komplexen.....	117
5.4. Synthesen von Heterocyclen-verbrückten Komplexen.....	125
5.5. Isocyanidsynthesen am Metall.....	133
Zusammenfassung.....	137
Literaturverzeichnis.....	140

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen :

Me = CH₃

THF = Tetrahydrofuran

Et = CH₂CH₃

dpm = Ph₂PCH₂PPh₂

Ph = C₆H₅

dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂

Cp = η^5 -C₅H₅

Abkürzungen im Zusammenhang mit IR-Spektren :

()_t = Bande eines terminalen Liganden

ss = sehr schwach

()_b = Bande eines verbrückenden Liganden

s = schwach

br = breit

m = mittel

sch = Schulter

st = stark

sst = sehr stark

Abkürzungen im Zusammenhang mit ¹H-NMR-Spektren :

s = Singulett

m = Multiplett

t = Triplett

br = breit

q = Quartett

Häufig verwendete Verbindungen :

12 : [Fe₂Cp₂(CO)₃NCMe]

36 : Li [Cr(CNCHCOOEt)(CO)₅]

22 : CN(CH₂)₄Cl

37 : Li [W(CNCHCOOEt)(CO)₅]

49 : NEt₃H [Cr(CNNH)(CO)₅]

1. Isocyanid-verbrückte Metallkomplexe

1.1. Einleitung und Problemstellung

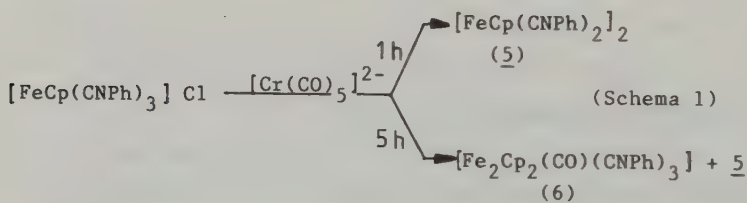
Seit der ersten Synthese eines zweikernigen Komplexes mit Isocyanidbrücken 1962 durch Pauson und Stubbs¹⁾ wurde eine Vielzahl solcher Komplexe beschrieben^{2a-h)}.

Unterschiedlich sind dabei die eingeschlagenen Synthesewege. So wurde $[\text{NiCp}(\text{CNPh})]_2$ aus einer Synproportionierungsreaktion von $[\text{NiCp}_2]$ und $[\text{Ni}(\text{CNPh})_4]$ gewonnen¹⁾. Mit der Synthese aus Nickelocen und freiem Isocyanid wurde dann ein neuer Weg zu diesen Nickelkomplexen beschritten³⁾.

Der Einstieg in die Reihe Isocyanid-verbrückter zweikerniger Eisenkomplexe, die sich vom $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1) ableiten, gelang Pauson und Stubbs 1965 durch Reduktion von $[\text{FeCp}(\text{I})(\text{CO})(\text{CNPh})]$ zu $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3(\text{CNPh})]$ (2)⁴⁾. Howell und Mills stellten 1977 durch thermische Behandlung des stabilen Grundkörpers 1 mit freiem Phenylisocyanid neben 2 auch geringe Mengen des zweifach Isocyanid-substituierten $[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{CNPh})]_2$ (3) her⁵⁾. Diese und analoge Eisenkomplexe erweckten aufgrund ihres dynamischen Verhaltens besonderes Interesse⁶⁾. Inzwischen läßt sich 2 auch durch die Umsetzung des Anions $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$ mit Phenylisothiocyanat⁷⁾ gewinnen, während 3 am besten wieder über eine Synpro-

portionierungsreaktion aus diesem Anion und $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3]\text{Cl}$ (4) erhältlich ist⁸⁾.

Von den höher Isocyanid-substituierten Derivaten konnte zunächst nur die Tetra(phenylisocyanid)-Verbindung $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_2]_2$ (5) dargestellt werden. Hierzu wurde ein völlig neuer Weg beschritten, der über die reduktive Abspaltung von Phenylisocyanid aus 4 mit Hilfe des "Supernukleophils" $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ führte (Schema 1)⁸⁾.



Die in dieser Reihe noch fehlende Verbindung $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})(\text{CNPh})_3]$ (6) kann aus dem gleichen Ansatz unter veränderten Reaktionsbedingungen im Gemisch mit 5 isoliert werden⁹⁾. Auch die thermische Substitution von CO in 1 durch Phenylisocyanid¹⁰⁾ liefert - wie wir chromatographisch nachweisen konnten - 5 nur im Gemisch mit 6.

Neben Arylisocyaniden sind inzwischen auch Alkylisocyanide in diese Komplexe eingeführt worden. Manning konnte durch Rückflußkochen von 1 mit den entsprechen-

den Isocyaniden das Mono-methylisocyanid-, -ethylisocyanid-, -propylisocyanid-, -butylisocyanid- und -cyclohexylisocyanid-Derivat synthetisieren¹¹⁾. Mit Methylisocyanid kam er unter verschärften Reaktionsbedingungen auch bis zum Tetramethylisocyanid-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CNMe})_2]_2$ (7)¹²⁾.

Die thermische Substitution von CO durch Isocyanide im Grundkörper 1 führt aber meist nicht zu definierten Substanzen, sondern zu Produktgemischen, die eine aufwendige, manchmal langwierige chromatographische Trennung erforderlich machen. Die beiden im folgenden beschriebenen Methoden stellen dagegen gezielte Synthesen dar.

1.2. Synthese und Eigenschaften von Isocyanid-verbrückten Komplexen des Typs $[\text{FeCp}(\text{CNR})_2]_2$

1.2.1. Allgemeines

Zur gezielten Darstellung von Tetrakisocyanid-Derivaten von 1 erschienen zunächst Ausgangsverbindungen zweckmäßig, die keine "störenden" Liganden wie CO enthalten. Die gut synthetisierbaren Komplexe $[\text{FeCpBr}(\text{CNR})_2]$ und $[\text{FeCp}(\text{CNR})_3] \text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$) erfüllen diese Forderung.

Auf der anderen Seite stand die Suche nach einem geeigneten Reduktionsmittel. Das von Pauson und Stubbs⁴⁾ verwendete NaBH_4 schied wegen seines zu geringen Reduktionsvermögens

und denkbarer Hydrierungsreaktionen am Isocyanidliganden aus. Als ebenfalls wenig geeignet erwies sich das schwer zugängliche, sehr pyrophore $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$. Zum einen neigt es bei längerer Reaktionsdauer zum Ligandenaustausch mit dem Produkt (s. Schema 1) und führt so erneut zu carbonylhaltigen Gemischen⁹⁾; zum anderen konnten bei ersten Versuchen mit $[\text{FeCp}(\text{CNMe})_3]\text{Cl}$ (8) keine definierten Produkte gewonnen werden¹³⁾.

Als Reduktionsmittel bewährten sich schließlich Metalle mit hohen negativen Redoxpotentialen. Da für die heterogen verlaufende Reduktion eine große Oberfläche von Vorteil ist, wurden zunächst käuflicher Zinkstaub und relativ einfach darstellbarer Natriumsand verwendet.

1.2.2. Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)tetra(phenylisocyanid)dieisen und Bis(cyclopentadienyl)tetra(o-tolylisocyanid)dieisen durch Reduktion mit Zink oder Natrium

Setzt man $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3]\text{Cl}$ (4) in THF unter Rückfluß mit einem Überschuß an Zinkstaub um, so erhält man unter Auflösen des gelben Chlorids über Nacht eine tiefrote Lösung. Nach Filtration über eine kurze Säule und Überschichten mit n-Hexan kristallisiert aus dem tiefvioletten Filtrat das gesuchte $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_2]_2$ (5). Die Verwendung von extrafeinem

Zinkpulver¹⁴⁾ bedeutet keine Verbesserung der Präparation.

Die Reduktion mit Natrium erfolgt dagegen bereits bei tiefen Temperaturen. So wird 4 bei -40° innerhalb 90 Minuten zu einer rotbraunen Lösung reduziert, aus der man 5 in geringfügig besseren Ausbeuten erhält.

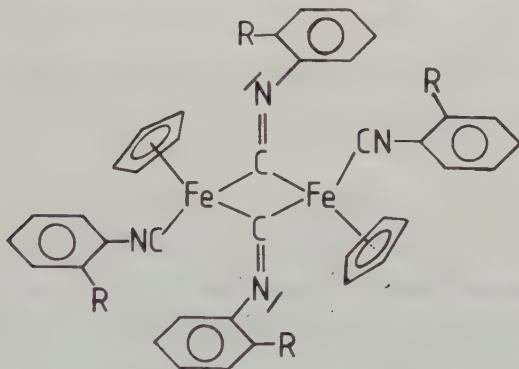


Abb. 1 : Struktur von 5 (R = H) bzw. 9 (R = CH₃)

Die o-Tolylisocyanid-Verbindung $[\text{FeCp}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-o-Me})_3] \text{Cl}$ erweist sich als etwas reaktiver. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in THF entsteht das gewünschte $[\text{FeCp}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-o-Me})_2]_2$ (9) bereits nach 12 Stunden bei 40° in Ausbeuten bis zu 56%.

Ähnlich hoch liegen die Ausbeuten (bis 48%) bei Verwendung von Natriumsand (-50°). Auch hier erweist sich die Filtration über eine kurze Kieselgelsäule als die schnellste Reinigungsmethode. Man erhält 9 als rotvioletttes, nahezu reines Öl,

das auch bei -25° nicht als Festsubstanz fällbar ist.

Die als ebenso einfach erwartete Reduktion von $[\text{FeCpBr}(\text{CNPh})_2]$ zu 5 gelingt dagegen unter keinen Bedingungen. Die zur Identifizierung beider Produkte 5 und 9 notwendigen IR-Daten enthält Tabelle 1.

1.2.3. Anwendung der "Reduktionsmethode" auf $[\text{FeCp}(\text{CNMe})_3] \text{Cl}$
und $[\text{FeCp}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_3] \text{PF}_6$

Versetzt man Suspensionen von $[\text{FeCp}(\text{CNMe})_3] \text{Cl}$ (8) bzw. $[\text{FeCp}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_3] \text{PF}_6$ (10) in THF mit Zinkstaub, so kann auch nach mehrtägigem Rückflußkochen keine Reaktion festgestellt werden. Ebenso ergebnislos verlief die Umsetzung mit hochreaktivem Zink¹⁴⁾.

Erst die Verwendung von metallischem Natrium brachte sichtbaren Erfolg. So ergibt die Umsetzung von 8 in THF bei 0° mit Natriumsand im Überschuß über Nacht eine braunviolette Lösung. Nach Filtration vom überschüssigen Reduktionsmittel kann mit n-Heptan eine rotviolette amorphe Substanz gefällt werden, die IR-spektroskopisch (Tab. 1) als der Tetramethylisocyanid-Komplex 7 identifiziert wird. 7 wurde auch massenspektroskopisch ($m/e = 406$ (M^+) und Abspaltung von drei Methylisocyanid- und nach weiterer Fragmentierung auch des vierten Methylisocyanid-Liganden) einwandfrei nachgewiesen. Ein analytisch reines Produkt konnte allerdings weder durch

Chromatographie (Kieselgel/Dichlormethan/-40° oder Cellulose/Diethylether/RT) noch durch mehrmaliges Umfällen erhalten werden, da die Substanz bei beiden Verfahren offenbar leicht zu Zersetzung neigt.

Manning et al. berichten in jüngster Zeit über die Darstellung von 7 aus dem Grundkörper 1 und Methylisocyanid (Molverhältnis 1 : 8) durch Rückflußkochen in Toluol¹²⁾. Die dort angegebenen IR-Daten (2140 und 1640 cm⁻¹) stimmen annähernd mit den von uns gefundenen überein.

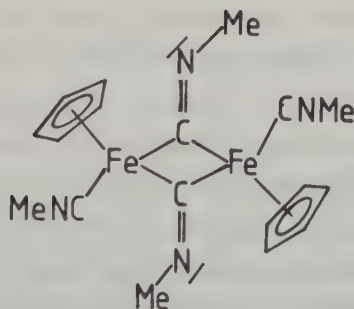


Abb. 2 : Strukturvorschlag für Bis(cyclopentadienyl)tetra-(methylisocyanid)eisen (7)

Zur Synthese des analogen Cyclohexylisocyanid-Komplexes wurde $[\text{FeCp}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_3] \text{PF}_6$ (10) anstelle des Chlorids eingesetzt, da letzteres nur im Gemisch mit dem wenig reaktiven $[\text{FeCpCl}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2]$ erhalten werden konnte.

Um die Reaktion von 10 mit Natriumsand in Gang zu halten, ist Erwärmen auf 40° nötig. Nach drei Stunden wird von

überschüssigem Reduktionsmittel abfiltriert und mit Heptan gefällt. Das rotviolette Rohprodukt weist zwei charakteristische breite IR-Banden (2137 und 1630 cm^{-1}) auf, wie sie für das gesuchte Bis(cyclopentadienyl)tetra(cyclohexylisocyanid)-dieisen (11) zu erwarten sind. Die im Festzustand unter Schutzgas stabile Substanz besitzt eine sehr hohe Labilität in Lösung und konnte deshalb ebenso wie 7 weder chromatographisch noch durch Umkristallisieren analysenrein gewonnen werden. Diese Labilität ist auch massenspektroskopisch feststellbar : Das Elektronenstoßionisations-Spektrum liefert nur ein uncharakteristisches bandenreiches Spektrum und selbst im Felddesorptionsspektrum (Dichlormethan) erscheint das Molekulation bei $m/e = 678$ nur mäßig stark. Dennoch ist dies ein deutlicher Hinweis auf die Existenz von 11 , dem eine zu anderen Tetraisocyanid-Komplexen analoge Struktur (s. z.B. Abb. 2) zugeschrieben werden muß.

Wie bereits bei den Arylisocyanid-Komplexen verliefen auch hier die Versuche zur Reduktion der Halogeno-diisocyanid-Komplexe $[\text{FeCpBr}(\text{CNMe})_2]$ und $[\text{FeCpCl}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2]$ ergebnislos.

1.2.4. Diskussion

Die beschriebene Reduktionsmethode mit unedlen Metallen führt zu einer Reihe bekannter und neuer Bis(cyclopentadienyl)tetraisocyaniddieisen-Komplexen. Während die Ausbeuten sich in den Größenordnungen bereits bekannter Verfahren

Tab. 1 : Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] von Tetra-
isocyanideisen-Komplexen

Verbdg. (Phase)	$\nu(\text{CN})_t$	$\nu(\text{CN})_b$
(<u>5</u>) (KBr)	2058 st	1640 st
(<u>9</u>) (CH_2Cl_2)	2062 st	1642 st
(<u>7</u>) (KBr)	2152 sst	1650 st,br
(<u>11</u>) (KBr)	2137 st	1630 st,br

bewegen, steckt der Vorteil unserer Methode in der vereinfachten Aufarbeitung.

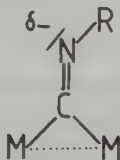
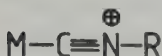
Bei den stabilen Arylisocyanid-Komplexen entfällt die langwierige, meist mit großen Substanzverlusten verbundene chromatographische Abtrennung carbonylhaltiger Spezies. Die zur Reinigung angewandte Filtration über eine kurze Säule zur Entfernung "ionischer" Nebenprodukte hat wegen ihres wesentlich geringeren Lösungsmittelverbrauchs eine erhebliche Zeit- und Substanzeinsparung zur Folge. Auch Alkylisocyanid-Derivate scheinen auf diesem Weg zugänglich zu sein, auch wenn hier noch einige Schwierigkeiten bei der Reinigung behoben werden müssen.

1.3. Monoisocyanid-verbrückte Dieisenkomplexe $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNR}]$.

Einführung funktioneller Isocyanide auf einem neuen Weg

1.3.1. Einleitung und Problemstellung

Terminal komplexgebundene funktionelle Isocyanide geben eine Vielzahl interessanter Reaktionen¹⁵⁾, die auf einer Kombination von Stabilisierung und Aktivierung der Isocyanidgruppe durch das Metall beruhen. Als solche sind zu nennen Heterocyclensynthesen, α -Additionen und Folgereaktionen sowie Reaktionen in der Seitenkette^{16,17)}. Die völlig anders geartete Bindungssituation des verbrückenden Isocyanidliganden läßt demgegenüber stark unterschiedliche Reaktionsweisen erwarten.



Für die Darstellung von Monoisocyanid-dieisen-Komplexen des Typs $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNR}]$ wurde bereits eine Reihe von Methoden genannt. Diese für "normale" Aryl- und Alkylisocyanide gut geeigneten Verfahren sind jedoch nicht problemlos auf funktionelle Isocyanide anwendbar. Hier können unerwünschte Nebenreaktionen sowohl am "funktio-nellen Ende", als auch an der dann oft besonders labilen

Isocyanfunktion auftreten. Deshalb ist für solche Liganden eine schonende Methode wichtig, wie sie die indirekte photochemische Substitution bietet¹⁸⁾. Hierbei wird ein intermediär eingeführtes Lösungsmittelmolekül in einer Folgereaktion (Dunkelreaktion) durch den "besseren" Liganden Isocyanid verdrängt.

Für unsere Versuche wählten wir den durch Bestrahlung von 1 in Acetonitril erhältlichen Komplex $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCMe}]$ (12)¹⁹⁾.

1.3.2. Komplexe mit α -CH-aciden Isocyaniden

Aus der Gruppe der funktionellen Isocyanide mit α -CH-aciden Eigenschaften wurden Isocyanessigsäureethylester (13) und p-Toluolsulfonylmethylisocyanid (14) eingesetzt.

Zunächst stellt man sich durch Bestrahlung einer Acetonitrillösung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1) den Lösungsmittelkomplex 12 her. Die tiefrote Ausgangslösung verfärbt sich dabei unter Abscheidung eines braunen Zersetzungsproduktes nach Dunkelgrün. Setzt man dieser Lösung äquimolare Mengen 13 zu, so tritt innerhalb einer Stunde wieder die tiefrote Farbe auf. Die nach Abtrennung der Zersetzungsprodukte durchgeführte Chromatographie liefert zwei Fraktionen. In der ersten Zone findet sich unumgesetzte oder zurückgebildete Ausgangsverbindung 1. Als zweites Produkt eluiert man den gesuchten Isocyanessigsäureethylester-Komplex (15) in 65% Ausbeute.

Die Auswertung der IR-Spektren (Tab. 2) ergibt, daß im

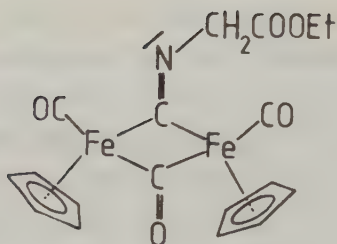


Abb. 3 : Strukturvorschlag für Dicarbonyl(μ -carbonyl)-
(μ -isocyanessigsäureethylester)bis(cyclopenta-
dienyl)dieisen (15)

Gegensatz zu nichtfunktionellen Alkylisocyaniden⁶⁾ der Isocyanidligand in 15 sowohl in Lösung als auch im Festzustand ausschließlich die Brückenposition besetzt, da keine einem terminalen Isocyanid entsprechende $\nu(\text{CN})$ -Bande auftritt. Weiterhin sollte 15 im Festzustand in cis-Konfiguration vorliegen (s. Abb. 3), die für andere Monoalkylisocyanid-Komplexe dieses Typs strukturell gesichert ist^{20,21)}. In Lösung ist dagegen ein dynamischer Wechsel zwischen cis- und trans-Konfiguration zu erwarten, wie er im Carbo- nylgrundkörper 1 und seinen Isocyanid-substituierten Abkömmlingen bereits bewiesen wurde⁶⁾. Dies wird auch durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt, das nur ein (gemitteltes) C₅H₅-Signal aufweist (Tab. 3). Die weiteren Daten des ¹H-NMR- und Massenspektrums (Tab. 4) charakterisieren die analysenreine Verbindung 15 vollständig.

p-Toluolsulfonylmethylisocyanid (14) reagiert mit der durch Bestrahlung erhaltenen Acetonitrillösung von 12 auf gleiche Weise. Nach chromatographischer Abtrennung von etwas 1 erhält man auch hier als zweite Fraktion das gewünschte Dicarbonyl(μ -carbonyl)(μ -p-toluolsulfonylmethylisocyanid)bis(cyclopentadienyl)dieisen (16).

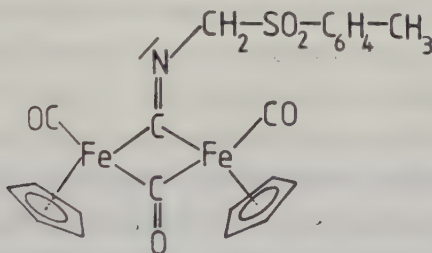


Abb. 4 : Strukturvorschlag für 16

Auch hier belegt das IR-Spektrum (Tab. 2) eindeutig, daß 16 sowohl in Lösung als auch im festen Zustand nur verbrückendes Isocyanid enthält. Das Auftreten zweier C_5H_5 -Signale (Verhältnis 3 : 1) im 1H -NMR-Spektrum deutet jedoch darauf hin, daß in Lösung 16 kein ausgeprägtes dynamisches Verhalten zwischen cis- und trans-Konfiguration besitzt, was für diese Verbindungsklasse außergewöhnlich ist. Für den Festzustand ist dagegen das Vorliegen des cis-Isomeren wie in 15 wahrscheinlich. Vervollständigt wird die Charakterisierung von 16 durch Elementaranalyse und Massenspektrum (Tab. 4).

1.3.3. Komplexe mit Hydroxyisocyaniden

Setzt man zu einer Lösung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCCH}_3]$ (12) äquimolare Mengen an 5-Hydroxy-pentylisocyanid zu, so erhält man ebenfalls nach kurzer Zeit den Farbumschlag zurück nach Tiefrot. Beim Chromatographieren eluiert man jedoch drei Fraktionen. In der ersten findet sich wieder $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1). Zone zwei und drei enthalten jeweils einen Monoisocyanid-Komplex. Beide Produkte unterscheiden sich erheblich im IR-Spektrum. Wie die spätere Identifizierung der beiden roten Substanzen zeigt, gelingt es hier, durch Fixierung im Komplex ein Nebenprodukt nachzuweisen und zu isolieren, das bei der Darstellung des freien 5-Hydroxy-pentylisocyanids wegen seiner ähnlichen Eigenschaften schwer abtrennbar ist. Offenbar wird bei der Herstellung der Formamidvorstufe des Isocyanids nicht nur die Amino- sondern zum Teil auch die Hydroxy-funktion formyliert. Diese Ameisensäuregruppierung bleibt bei der nachfolgenden Dehydratisierung der Formiatgruppe erhalten und findet sich schließlich im roten kristallinen Komplex 17 wieder, der aus Zone 2 gewonnen wird.

Das Auftreten einer starken $\nu(\text{CN})_{\text{t}}$ - neben nur einer $\nu(\text{CO})_{\text{t}}$ -Bande im IR-KBr-Spektrum (Tab. 2) läßt darauf schließen, daß im Festzustand in 17 nur terminales Isocyanid vorliegt. Die Lösung zeigt dagegen eine deutliche $\nu(\text{CN})_{\text{b}}$ -Bande bei 1728 cm^{-1} neben der Brücken-CO-Absorption bei

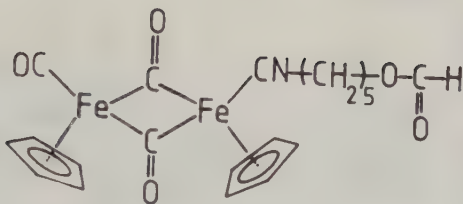
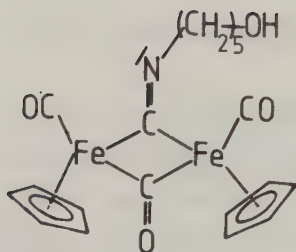


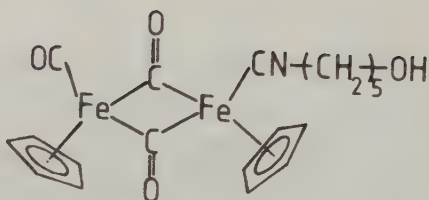
Abb. 5 : Strukturvorschlag für Carbonyl(5-formiato-pentylisocyanid)di(μ -carbonyl)bis(cyclopentadienyl)dieisen (17)

1750 cm^{-1} . Das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 3), in dem das Formiatproton deutlich zu sehen ist ($\delta = 8.04$), beweist die Zusammensetzung der Verbindung. Im Massenspektrum von 17 taucht zusätzlich zum Molekülpeak ($m/e = 467$) eine Serie starker Linien auf (vergl. Tab. 4), die $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1) und dessen CO-ärmeren Fragmenten zugeordnet werden. Da der Isocyanid-Komplex 17 nachweislich kein 1 enthält (d.h. spektroskopisch und analytisch rein war) muß angenommen werden, daß sich 1 aus 17 unter den Bedingungen im Massenspektrometer bilden kann.

In der dritten Fraktion ist schließlich der gesuchte 5-Hydroxy-pentylisocyanid-Komplex (18) enthalten. Das IR-Spektrum (Tab. 2) zeigt, daß 18 als Gemisch von Komplexen mit terminalem und verbrückendem Isocyanid vorliegt, wobei im Festzustand die Struktur mit verbrückendem Isocyanid 18a



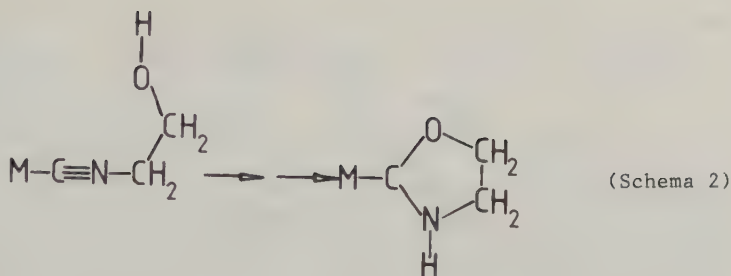
(18a)



(18b)

überwiegt (im Gegensatz zu 17). In Lösung scheint Tricarbonyl(5-Hydroxypentylisocyanid)bis(cyclopentadienyl)dieisen dagegen fast ausschließlich als 18b vorzuliegen, was aus dem Fehlen einer $\nu(\text{CN})_{\text{b}}$ -Absorption und den extrem unterschiedlichen Intensitäten der beiden $\nu(\text{CO})_{\text{t}}$ -Banden (1989 ss und 1952 st, cm^{-1}) geschlossen werden kann. Aus den ^1H -NMR-Daten (C_5H_5 nur ein Signal bei 4.62 ppm) folgt, daß bei 18 (ebenso wie in 17) ein dynamisches Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Isomerem in Lösung besteht. In Festsubstanz dürfte dagegen bei beiden erneut das cis-Isomere bevorzugt sein. Im Massenspektrum (Tab. 4) von 18 ($m/e = 439 [\text{M}^+]$) ergibt sich im Gegensatz zu 17 kein Hinweis auf die Bildung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1).

Lösungen des Acetonitrilkomplexes 12 reagieren auch mit 2-Hydroxy-ethylisocyanid von dem bekannt ist, daß es neben "normalen" Isocyanid-Komplexen auch unter Ringschluß metallkoordinierte Carbenkomplexe bilden kann^{22,23}) (Schema 2).



Aufgrund der elektronischen Eigenschaften des Dieisenkomplexes sollte - wenn überhaupt - die Cyclisierung in terminaler Position erfolgen; das gebildete Carben könnte dann in die Brückenposition wandern. Das isolierte rote amorphe Produkt 19 zeigt jedoch im Lösungsmittel-IR-Spektrum (Tab. 2) eine starke $\nu(\text{CN})_{\text{t}}$ -Bande bei 2134 cm^{-1} , so daß offenbar keine Cyclisierung stattgefunden hat. Im Festkörper besetzt der Isocyanidligand dagegen nur die Brückenposition (1655 cm^{-1}). Auch im ^1H -NMR-Spektrum deutet ein Singulett bei 2.31 ppm (1H) auf eine OH-Gruppe hin. Dicarbonyl(μ -carbonyl)(μ -2-hydroxy-ethylisocyanid)bis-(cyclopentadienyl)dieisen (19) wurde weiterhin massenspektroskopisch (Tab. 4) und elementaranalytisch charakterisiert.

Umsetzungen mit 4-Chlorbutylisocyanid führten zu Carbinbrücken-Komplexen und werden deshalb in einem gesonderten Kapitel behandelt.

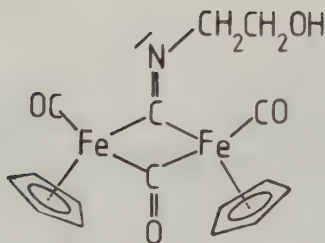


Abb. 6 : Strukturvorschlag für 19

1.3.4. Versuche zur Darstellung von Monoisocyanid-Komplexen
des Typs $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNR}]$ mit Me_3SiCN und CNNPPh_3

Von Trimethylsilylcyanid Me_3SiCN ist bekannt, daß es nach Koordination an Metalle in der Lage ist "umzudrehen" und damit die wesentlich stabileren Isocyanid-Komplexe zu bilden²⁴⁾. Aufgrund der leichten Abspaltbarkeit der SiMe_3 -Gruppe steht so eine synthetisch wertvolle Spezies zur Verfügung, aus der sich andere Isocyanid-Komplexe herstellen lassen sollten. Die Übertragung dieses Synthesekonzepts auf funktionelle Isocyanide in Brückenposition erscheint besonders reizvoll.

Der Acetonitrilkomplex 12 reagiert nun selbst mit einem dreifachen Überschuß an Trimethylsilylcyanid nicht ab. Man erhält über Nacht lediglich die Ausgangsverbindung 1 und Zersetzungsprodukte. Ebenso wenig Erfolg war einer Bestrahlung in THF in Anwesenheit von überschüssigem Me_3SiCN

beschieden. Man erhält zwar während der 24-stündigen Bestrahlung eine klare gelbe Lösung, aus der jedoch keine identifizierbaren Produkte gewonnen werden konnten.

Ein anderes interessantes Isocyanid ist CNNPPH_3 (20), da es ein gut zugängliches Synthon für neue N-Isocyanide darstellt. Nach Einbau in die Brückenposition und anschließender Hydrolyse²⁵⁾ sollte der erste Isodiazomethan-verbrückte Komplex entstehen.

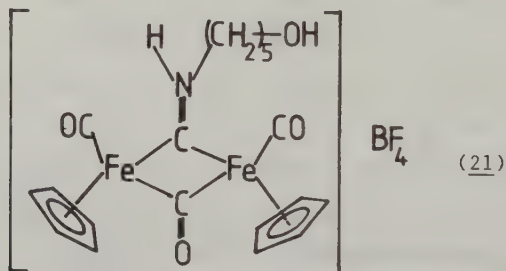
Jedoch tritt auch hier selbst bei dreifachem Überschuß von CNNPPH_3 (20) keine Reaktion mit 12 ein, so daß man erneut neben 1 nur Zersetzungsprodukte isoliert.

In beiden Fällen ist anzunehmen, daß die Basizität des Cyanids bzw. Isocyanids nicht ausreicht, um das Lösungsmittelmolekül im Komplex 12 zu substituieren.

1.4. Protonierung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{OH}]$

Die Protonierung des 5-Hydroxy-pentylisocyanid-Komplexes 18 kann grundsätzlich an zwei verschiedene Stellen erfolgen. Beim Angriff am Sauerstoffatom bildet sich eine OH_2^+ -Gruppe die eventuell nukleophil durch das Isocyanidstickstoffatom substituiert und so ein Piperidinocarbin-Komplex entstehen würde. Die Protonierung am Stickstoff würde dagegen direkt zum "offenkettigen" Imminiumcarbin-Komplex führen.

Offensichtlich tritt letzteres ein, wenn 18 in etherischer Lösung mit HBF_4 umgesetzt wird. Es fällt eine rote Verbindung 21 aus, deren IR-Spektrum (Tab. 2) sowohl eine OH- (3573 cm^{-1}) als auch eine NH-Bande (3208 cm^{-1}) aufweist. In Verbindung 21



besetzt das protonierte Isocyanid - wie erwartet - ausschließlich die elektronenreichere Brückenposition.

Tab. 2 : Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] von Komplexen des Typs $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3(\text{CNR})]$

Verbdg. (Phase)	$\nu(\text{CN})_t$	$\nu(\text{CO})_t$	$\nu(\text{CO})_b$	$\nu(\text{CN})_b$	sonstige Banden
(15) (KBr) (CH_2Cl_2)		1773 st 1926 st 1995 sst 1955 st	1771 st 1792 st	1724 st 1705 st	$\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$ 1738 sch 1753 sch
(16) (KBr) (CH_2Cl_2)		1986 sst 1950 st 1996 sst 1912 st	1795 st 1786 st	1645 st 1664 sst	$\nu(\text{CC})_{\text{Phenyl}}$ 1596 m 1598 m
(17) (KBr) (CH_2Cl_2)	2139 st 2138 st	1942 st 1992 s 1952 st	1728 st 1750 st	1728 m	
(18) (KBr) (CH_2Cl_2)	2132 s 2138 st	1987 sst 1950 st 1989 s 1952 st	1760 st 1742 sch 1784 s 1748 sst	1694 st	$\nu(\text{OH})$ 3310 s
(19) (KBr) (CH_2Cl_2)	2134 st	1985 sst 1947 st 1992 sst 1948 st	1806 st 1784 st	1655 st 1728 sst	$\nu(\text{OH})$ 3150 s, br
(21) (KBr)		2008 sst 1970 st	1834 st	1582 st	$\nu(\text{OH})$ 3573 m $\nu(\text{NH})$ 3208 m

Tab. 3 : $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte [ppm] ; int. Standard: Lösungsmittel; Meßtemperatur 40° ;

60 MHz) von Komplexen des Typs $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3]_{\text{CNR}}$

Verbdg. (Lsgsmittel)	C_5H_5	$\text{CNC}\overline{\text{H}}_2$	sonstige
(15) (CDCl_3)	4.76 (s, 10H)	4.64 (s, 2H)	$\text{COOCH}_2\overline{\text{CH}}_3$: 4.25 (q, 2H) J 6,8 Hz; 1.34 (t, 3H)
(16) (CDCl_3 / Aceton- d^6)	4.78 (s) } 4.62 (s) } (10H)	5.13 (s, 2H)	$\text{C}_6\overline{\text{H}}_4$: 7.57 (q, 4H) CH_3 : 2.39 (s, 3H)
(17) (CDCl_3)	4.67 (s, 9H)	3.34 (t, br, 2H) J 5,6 Hz	CHO : 8.04 (s, 1H) HCOOCH_2 : 4.18 (t, br, 2H) J 6 Hz CH_2 : 1.53 (m, 6H)
(18) (CDCl_3)	4.62 (s, 10H)	3.34 (br, 2H)	HOCH_2 : 3.70 (br, 2H) OH : 1.81 (s) } CH_2 : 1.51 (br) } (7H)

(19) (CDCl ₃)	4.78 (s, 10H)	+ HOCH ₂ : 3.80 (br, 4H)	OH : 2.31 (s, br, 1H)
(21) (Aceton-d ⁶ / D ₂ O) ^{a)}	5.30 (s, 8H)	3.53 (t, br, 2H)	HOCH ₂ : 3.97 (br, 2H) CH ₂ : 1.62 (m, 6H)

a) zusätzlich zwei schwache Signale : 5.60 (NH ?) ; 4.93 (OH ?). Substanz in reinem Aceton-d⁶ zu wenig löslich.

Tab. 4 : Massenspektren [70 eV] von Komplexen des Typs $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{L}]$

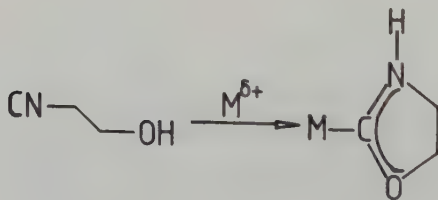
L = $\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ (15)		[RT]		L = $\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (16)		[100°]	
Fragment	m/e	Int. %	Fragment	m/e	Int. %	Fragment	m/e
$[\text{M}]^+$	439	49	$[\text{M}]^+$	521	34		
$[\text{M} - \text{CO}]^+$	411	5	$[\text{M}(\text{L} - 2\text{CO})]^+$	489	27		
$[\text{M} - 2\text{CO}]^+$	383	75	$[\text{M} - 2\text{CO}]^+$	465	89		
$[\text{M} - 3\text{CO}]^+$	355	46	$[\text{M} - 3\text{CO}]^+$	437	5		
$[\text{M} - 3\text{CO}(\text{L} - \text{CH}_2\text{COOEt})]^+$	268	100	$[\text{M} - 2\text{CO}(\text{L} - 2\text{CO})]^+$	433	15		
$[\text{M} - 3\text{CO} - \text{L}]^+$	242	23	$[\text{M} - 3\text{CO}(\text{L} - 2\text{CO})]^+$	405	29		
			$[\text{M}(\text{L} - 2\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$	398	45		
			$[\text{M}(\text{L} - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$	366	25		
			$[\text{M} - 3\text{CO}(\text{L} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$	346	32		
			$[\text{M} - \text{Cp}(\text{L} - 2\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$	333	100		
			$[\text{M} - \text{L}]^+$	326	22		

L = CN(CH ₂) ₅ OCH (17) [140°]		L = CN(CH ₂) ₅ OH (18) [RT]	
Fragment	m/e Int. %	Fragment	m/e Int. %
[M] ⁺	467 21	[M] ⁺	439 90
[M - CO] ⁺	439 1	[M - CO] ⁺	411 42
[M - 2CO] ⁺	411 6	[M - 2CO] ⁺	383 85
[M - 3CO] ⁺	383 8	[M - 3CO] ⁺	355 100
[Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄] ⁺	354 38	[M - 3CO(L - (CH ₂) ₅ OH)] ⁺	268 85
[M - L] ⁺	326 21	[M - 3CO - L] ⁺	242 85
[M - CO - L] ⁺	298 37		
[M - 2CO - L] ⁺	270 19	L = CN(CH ₂) ₂ OH (19) [80°]	
[M - 3CO - L] ⁺	242 100	Fragment	m/e Int. %
		[M] ⁺	397 56
		[M - CO] ⁺	369 40
		[M - 2CO] ⁺	341 39
		[M - 3CO] ⁺	313 100
		[M - 3CO] - L ⁺	242 21

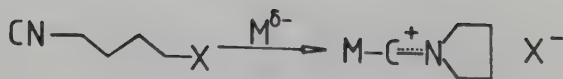
2. Carbin-verbrückte Metallkomplexe

2.1. Einleitung und Problemstellung

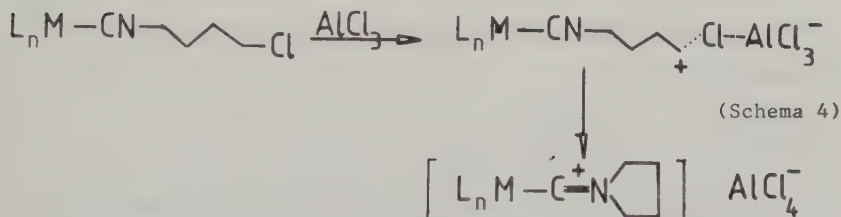
Von 2-Hydroxy-isocyaniden ist bekannt, daß sie unter bestimmten Bedingungen am Metall spontan zum Carben cyclisieren können^{22,23)} (Schema 3). Deshalb schien es sinnvoll, auch nach Synthone zu suchen, die zur Carbinbildung am Komplex in der Lage sind. Als solche bieten sich z.B. 4-Halogeno-isocyanide an, da diese möglicherweise unter nukleophiler Substitution des Halogens durch das Isocyanid-Stickstoffatom und Ausbildung eines Pyrrolidin-Ringes zu einer solchen Spezies isomerisieren (Schema 3).



(Schema 3)



Um eine ausreichend hohe Nukleophilie des Isocyanid-Stickstoffatoms zu erreichen, ist die Koordination des 4-Halogeno-isocyanids an relativ elektronenreiche Komplexe mit Metallen in niedrigen Wertigkeitsstufen notwendig. Auch eine Unterstützung der Abgangsgruppe durch Lewis-Säuren (z.B. Ag^+ , AlX_3 etc.) ist vorstellbar, falls die Nukleophilie des Isocyanid-Stickstoffatoms zu einer spontanen Cyclisierung nicht ausreicht (Schema 4).



2.2. Darstellung des Halogeno-isocyanids

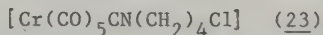
Für unsere Versuche verwendeten wir 4-Chlor-butylisocyanid $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (22). Dieses erhält man durch Formylierung von 4-Aminobutan-1-ol und anschließende Dehydratisierung mit Tetrachlorkohlenstoff, Triphenylphosphan und Triethylamin. Dabei ist zur zusätzlichen Überführung der Hydroxy-Gruppe in das Chlorid die doppelte molare Menge an Appelschem Dreikomponentenreagens²⁶⁾ nötig. Das erhaltene Isocyanid (2134 cm^{-1} [$\nu(\text{CN})$]) wird destillativ

gereinigt und ist als farbloses Öl in der Kälte unbegrenzt haltbar.

2.3. Umsetzung von 4-Chlor-butylisocyanid mit den ein-
kernigen Metallverbindungen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ und
 $[\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{THF}]$

Bei der Reaktion von $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (22) mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ erhält man ein farbloses Öl, das bei 15° fest wird.

Dieses Öl wurde als



vollständig charakterisiert (s. Tab. 7 - 9).

$[\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{THF}]$ und 22 ergeben den analogen Mangan-Komplex



Beide Verbindungen zeigen im IR-Spektrum eine starke Bande bei 2178 bzw. 2122 cm^{-1} $[\nu(\text{CN})]$. Das Ausbleiben eines Ringschlusses zum Pyrrolidinocarbon-Liganden bedeutet, daß das Zentralmetall zu wenig basisch ist, um ein ausreichend nukleophiles Isocyanid-Stickstoffatom zu erzeugen.

Der Austausch des trans-CO-Liganden in $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR}]$ gegen Phosphane (PPh_3 oder PEt_3)²⁷⁾ sollte den Elektro-

nenschub über das Metall auf den Isocyanid-Liganden erhöhen. Bei der Umsetzung von 23 mit PPh_3 bzw. PEt_3 in THF ist jedoch in den Lösungsmittel-IR-Spektren keine wesentliche Veränderung der $\nu(\text{CN})$ -Bande festzustellen. In beiden Fällen reicht offenbar der Effekt nicht aus, um eine Cyclisierung zu erzwingen.

Alternativ sollten Lewis-Säuren - wie bereits erwähnt - die Ablösung des Cl-Substituenten stark begünstigen und so den Ringschluß herbeiführen. Die Umsetzungen von 23 mit AlCl_3 bzw. Ag^+PF_6^- waren jedoch ebensowenig erfolgreich.

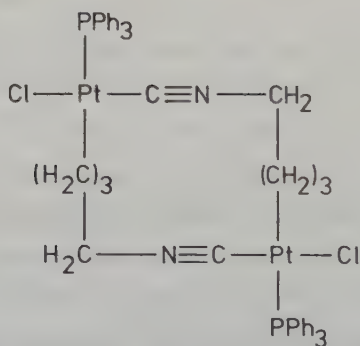
2.4. Umsetzung von 4-Chlor-butylicyanid mit Platin(II)-, Platin(0)- und Molybdän(0)-Komplexen

Nachdem die 4-Chlor-butylicyanid-Liganden in den unter 2.3. aufgeführten Komplexen keiner spontanen oder induzierten Cyclisierung unterliegen, gingen wir zu elektronenreicheren Systemen über.

Zunächst wurde $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (22) mit dem Zeise-Salz $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ zur Reaktion gebracht. Es konnte jedoch nur Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Platin festgestellt werden.

Mehr Erfolg erbrachte dagegen die Umsetzung von 22 mit $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$. Hier isoliert man orange Kristalle, deren IR-Spektrum eine $\nu(\text{CN})$ -Absorption bei 2142 cm^{-1} aufweist.

Die Elementaranalyse weicht jedoch erheblich von der für ein einfaches Substitutionsprodukt $[\text{Pt}(\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ geforderten ab. Aus der Integration der ^1H -NMR-Signale (Tab. 7) C_6H_5 , CH_2 ("außen") und CH_2 ("innen") (15 : 4 : 4) ergibt sich ein Verhältnis von Triphenylphosphan zu Isocyanid wie 1 : 1. Dies legt die Vermutung nahe, daß es neben der Koordination des Isocyanids an Platin auch zu einer oxidativen Addition der Chlor-Kohlenstoff-Bindung an das Metall gekommen ist. Letztere kann aus sterischen Gründen nur intermolekular erfolgen, ist von der Abspaltung eines Triphenylphosphan-Liganden begleitet und führt schließlich zu Verbindung 25.



(25)

Formulierung 25 entspricht den beobachteten ^1H -NMR-Integrationsverhältnis und den gefundenen Analysenwerten, muß allerdings erst noch durch weitere Daten (^{31}P -, ^{13}C -NMR, Molekulargewichtsbestimmung) gesichert werden. Ein vergleich-

bares Molekül wurde bei der Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ mit 2-Iodomethyl-phenylisocyanid erhalten²⁸⁾.

Als elektronenreiche Molybdän(0)-Verbindung bot sich der Distickstoff-Komplex $[\text{Mo}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)_2]$ (dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan) an, aus dem bereits eine Anzahl von Isocyanid-Komplexen dargestellt wurde²⁹⁾.

Aus der Reaktion von 22 mit $[\text{Mo}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)_2]$ isoliert man neben einem gelbbraunen Öl geringe Mengen eines rosa-roten Pulvers, das zwei IR-Absorptionen (2140 cm^{-1} $[\nu(\text{CN})_t]$, $1655 \text{ m,br cm}^{-1}$ $[\nu(\text{C}=\text{N}) \text{ eines möglichen terminalen Carbinliganden}]$ aufweist. Demzufolge sollte durch Ersatz der beiden Distickstoffmoleküle ein Komplex der Formel $[\text{Mo}(\text{dppe})_2(\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})\overline{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}] \text{Cl}$ entstanden sein. Dem widerspricht allerdings das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, dessen Integration für die Signale C_6H_5 , NCH_2 + CH_2Cl und $(\text{CH}_2)_2$ ein Protonenverhältnis von 5 : 4 : 4,5 (= 20 : 16 : 18) ergibt. Damit wird eine Struktur favorisiert, bei der unter Abspaltung eines Bis(diphenylphosphino)ethan-Liganden vier Isocyanide eingebaut wurden. Formel $[\text{Mo}(\text{dppe})(\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})_2(\overline{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2})_2] \text{Cl}_2$ kommt den gefundenen Analysenwerten am nächsten. Weitere Versuche müssen zeigen, ob tatsächlich ein terminaler Carbinligand entstanden ist und welche Produkte bei der Reaktion noch entstehen.

2.5. Umsetzung von 4-Chlor-butylicyanid mit Carbonylmetallaten

Anionische Ausgangsverbindungen sollten nach der Koordination von $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (22) die gewünschte Cyclisierung aus zwei Gründen begünstigen : Zum einen besitzen sie im allgemeinen eine hohe Elektronendichte am Zentralatom, zum anderen bewirkt der Austritt von Cl^- eine Erniedrigung der negativen Gesamtladung.

Als einfacher anionischer Komplex bot sich zunächst das aus $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ durch Reduktion mit $\text{NaK}_{2,8}$ erhältliche $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ an. Setzt man seine orange Lösung in THF mit einer äquimolaren Menge an 22 um, so stellt man eine geringe Aufhellung fest. Das daraufhin isolierte gelbe Öl besitzt eine $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2160 cm^{-1} und mehrere Carbonyl-Absorptionen zwischen 2000 und 1900 cm^{-1} . Das in unpolaren Lösungsmitteln gut lösliche Produkt enthält also nicht den gewünschten Carbinliganden. Deshalb wurde auf eine weitere Charakterisierung vorläufig verzichtet.

Mit $(\text{NMe}_4)_2 [\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ (26) steht ein zweifach negativ geladener anionischer Komplex zur Verfügung. Dieser im Festzustand fünffach koordinierte Chrom(0)-Komplex kann in Lösung eine sechste Koordinationsstelle mit einem Solvatomolekül besetzen³⁰⁾. Ebenso ist seine reversible Absättigung durch CO oder PMe_3 möglich³⁰⁾. Bei der Methylierung beider Schwefelatome entsteht unter teilweiser Zersetzung zu carbonylfreien Produkten die Neutralverbindung

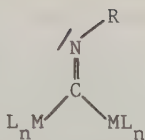
bindung zwei $\nu(\text{CN})$ -Banden sowie das typische Absorptionsmuster einer $[\text{Cr}(\text{CO})_4] - (\text{C}_{2v})$ -Stufe. Das Produkt sollte also die Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNR})_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ besitzen. Dies ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß das Isocyanid 22 hier nur als Alkylierungsmittel gewirkt hat (vergl. S. 33). Strukturvorschlag 28 (Schema 5) wird sowohl durch das Massen- ($m/e = 468 (\text{M}^+)$ und entsprechende Fragmentierung) als auch das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 8) bestätigt. Sollte diese Struktur endgültig gesichert werden können, so stünde mit 28 ein Weg zu dreikernigen Isocyanid-Komplexen offen.

2.6. Umsetzung von 4-Chlor-butyliisocyanid mit $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCCH}_3]$

Wie die vorläufigen Ergebnisse der Versuche 2.3. bis 2.5. zeigen, reagiert unser 4-Chlor-butyliisocyanid (22) in ein-kernigen Metallkomplexen nicht wie ein verkappter N-Carbin-Ligand. Offenbar reicht in den Fällen in denen eine Koordination des Isocyanids an das Metall stattgefunden hat, die Basizität des Isocyanid-Stickstoffatoms nicht aus, um über eine nukleophile Substitution des Halogens das Pyrrolidino-carbin zu bilden.

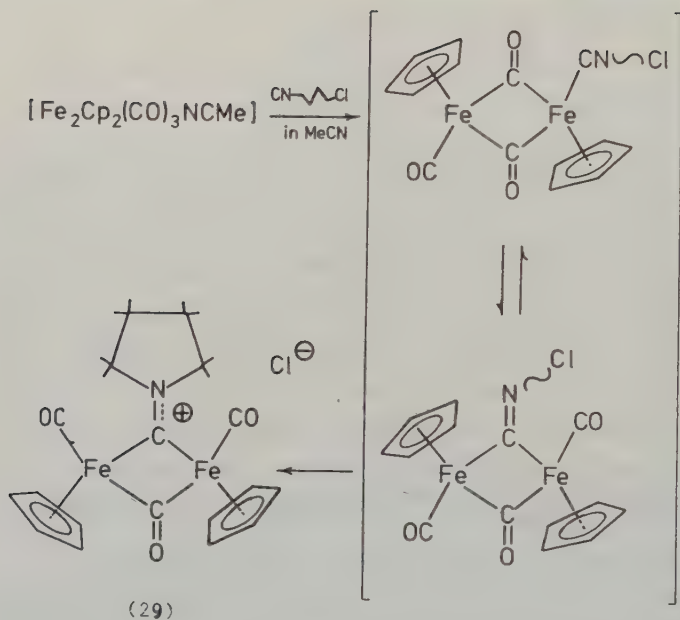
Völlig andere Verhältnisse liegen dagegen in Dimetall-Komplexen vor, die Liganden auch in Brückenpositionen einbauen können. Die für Isocyanide in Brückenposition vorge-

gebene Elektronenstruktur



sollte eine Cyclisierung in unserem Sinne extrem begünstigen.

Setzt man zu einer in Acetonitril bestrahlten Lösung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1) äquimolare Mengen des 4-Chlor-butylisocyanids 22 zu, so erhält man den bereits in Kap. 1.2. beobachteten Farbumschlag zurück nach Rot. Der nach Abziehen zur Trockne verbleibende Rückstand wird zunächst zur Entfernung von unumgesetzten oder zurückgebildetem 1 mit Ether und anschließend (zum Herauslösen der polaren Bestandteile) mit Methanol extrahiert. Aus dem methanolischen Filtrat fällt man mit Ether ein rotes Pulver. Umkristallisation aus Methanol/Aceton/Ether ergibt schließlich dunkelrote Kristalle denen aufgrund ihres Löslichkeitsverhaltens ionische Natur zugesprochen werden muß. Eine sehr tiefe IR-Absorption des "Brückenisocyanids" sowie die relativ hochliegenden Banden der terminalen CO-Liganden (Tab. 7) deuten außerdem auf den kationischen Charakter des Komplexes hin. Deshalb kann man annehmen, daß gemäß Schema 6 ein spontaner Ringschluß zum Pyrolicidinocarbene-Komplex 29 stattgefunden hat. Wenn auch 29 vermutlich wegen eingebauter Solvatmoleküle nicht analysenrein zu erhalten ist, wird die postulierte Struktur durch das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 8) eindeutig bestätigt.



(Schema 6)

Der Austausch des Chlorid-Anions gegen PF_6^- ergibt den elementaranalytisch reinen Komplex $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2] \text{PF}_6$ (30). IR- und ^1H -NMR-Daten (Tab. 7 und 8) ändern sich dabei nur wenig.

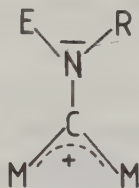
Ähnliche Carbin-verbrückte Komplexe konnten Manning et al. aus Komplexen des Typs $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNR}]$ durch Protonierung des Stickstoffatoms mit starken Säuren darstellen³²⁾.

Später gelang dieser Gruppe auch die Alkylierung einer ganzen Reihe solcher Isocyanid-Komplexe³³⁾.

Unser intramolekular gebildeter Carbin-Komplex zeigt - wie an Mannings Systemen bereits beobachtet³³⁾ - keine Tendenz mehr, den Carbin-Liganden zwischen terminaler und Brückenposition auszutauschen. Ebenso zeigt das IR-Spektrum ($\nu(\text{CN})_{\text{Carbin}}$ 1586 cm^{-1}), daß der Brückenligand eher Imminium- (A) als Carbinstruktur (B)



(A)



(B)

besitzt. Sowohl für 29 als auch für den in 1.4. durch Protonierung dargestellten Carbin-Komplex (21) ist die in diesen kationischen Systemen immer anzutreffende cis-Konfiguration der CO- bzw. Cyclopentadienyl-Liganden zu erwarten³³⁾.

2.7. Umsetzung von 4-Chlor-butylisocyanid mit [Chloro-bis(diphenylphosphino)methan] palladium - dimer

Auch $[\text{PdCl}(\text{dpm})]_2$ ($\text{dpm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) kann CO und Isocyanide in Brückenposition einbauen³⁴⁾. Somit erscheint auch hier mit 4-Chlor-butylisocyanid 22 die Bildung einer μ_2 -Pyrollidinocarbin-verbrückten Dimetall-Spezies möglich.

Bei der Umsetzung von 22 mit dem orangeroten, in Dichlormethan suspendierten $[\text{PdCl}(\text{dpm})]_2$ erhält man eine klare gelbe Lösung, aus der sich durch Zugabe von Ether ein gelbes Pulver isolieren läßt. Da der erwartete Komplex $[\{\text{PdCl}(\text{dpm})\}_2\overline{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}] \text{Cl}$ (31) keine charakteristischen IR-Banden aufweisen sollte, wurde er zunächst elementaranalytisch identifiziert. Eine schwache neue Absorption bei 1528 cm^{-1} kann der $\nu(\text{CN})_{\text{b}}$ der Imminiumgruppe zugeordnet werden. Auch das Integrationsverhältnis der verschiedenen Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 8) stimmt gut mit der in Abb. 7 vorgeschlagenen Struktur überein.

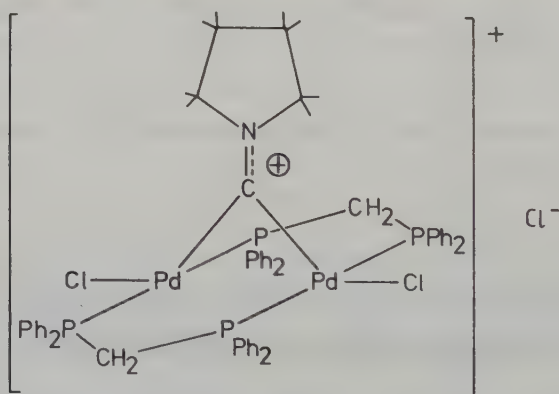


Abb. 7 : Strukturvorschlag für $\{\mu_2\text{-Pyrollidinocarbin- bis [chlorobis(diphenylphosphino)methan-palladium]}\}$ chlorid (31)

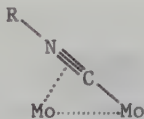
Nach Austausch des Anions gegen PF_6^- fällt man aus Aceton/Ether gelbes kristallines $[\{\text{PdCl}(\text{dpm})\}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2]\text{PF}_6$ (32), das eine zusätzliche Bande bei 1715 m, cm^{-1} aufweist. Aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt sich, daß es sich dabei um die $\nu(\text{CO})$ -Absorption von Aceton handelt, das als Solvatmolekül eingebaut wurde und auch durch mehrtägiges Trocknen am Hochvakuum nicht zu entfernen ist. Dies wird durch die Elementaranalyse bestätigt.

2.8. Umsetzung von 4-Chlor-butylisocyanid mit $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$

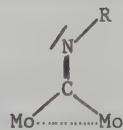
Der zweikernige Molybdänkomplex $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$ mit seiner Mo-Mo-Dreifachbindung sollte Isocyanide terminal wie auch in Brückenposition aufnehmen können. Dabei sind neben dem zu $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ analogen terminalen Fall (A) zwei weitere Koordinationsweisen für das verbrückende Isocyanid (B, C)



(A)



(B)



(C)

denkbar. Während von (B) schon mehrere Beispiele bekannt sind³⁵⁾, läßt sich möglicherweise eine Stabilisierung des

μ_2 -C-verbrückenden Isocyanids (C) über eine Erniedrigung des Bindungscharakters der CN-Dreifachbindung zu erreichen, wie sie durch eine Cyclisierung des 4-Chlor-butylisocyanids 22 zum Carbin bewirkt wird.

Die Umsetzung von $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$ mit einem geringen Überschuß an 22 in Dichlormethan läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Dabei beobachtet man eine langwellige Verschiebung des CO-Musters und das Auftreten einer neuen Bande bei 1738 cm^{-1} . Dies deutet auf ein verbrückendes Isocyanid hin. Nach einer Stunde Reaktionszeit ist jedoch eine weitere Absorption bei 2100 cm^{-1} hinzugekommen und die Bande bei 1738 cm^{-1} schwächer geworden. Da die kurzwelligere Bande von einem terminalen Isocyanid stammen könnte, ist Aufnahme von überschüssigem Isocyanid zu einem Diisocyanid-dimolybdän-Komplex (33) anzunehmen. Ein Versuch bei -30° führt nur zu Isocyanid-verbrücktem Produkt (Bande bei 1738 cm^{-1}). Da jedoch die Aufarbeitung bei Raumtemperatur erfolgte, wurde das gleiche Endprodukt 33 in Form rotvioletter, nahezu analysenreiner Kristalle isoliert.

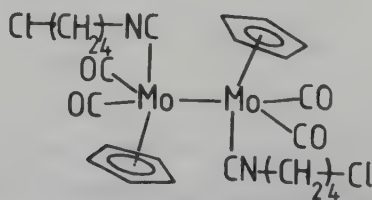


Abb. 8 : Strukturvorschlag für Dicarbonyl(4-Chlor-butylisocyanid)cyclopentadienyl-molybdän-dimer (33)

Im KBr-Spektrum von 33 findet man neben den Banden der CO-Liganden eine $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2098 cm^{-1} (s. auch Tab. 7).

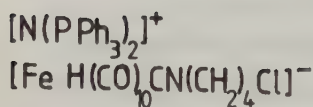
In Übereinstimmung mit obiger Struktur stehen auch die ^1H -NMR-Daten (Tab. 8).

Das beobachtete verbrückte Zwischenprodukt scheint Fall B zu entsprechen. Die Nukleophilie des Isocyanid-Stickstoffatoms genügt jedoch offenbar nicht, um eine spontane Cyclisierung und Stabilisierung zum carbinverbrückten Zweikern-Komplex (C) zu initiieren.

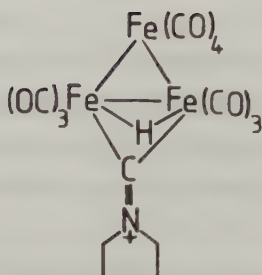
Bei Einhaltung exakter stöchiometrischer Verhältnisse und Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen sollte auch die Monoisocyanid-verbrückte Zwischenstufe isolierbar sein.

2.9. Umsetzung von 4-Chlor-butylisocyanid mit den anionischen Komplexen $\text{NMe}_4[\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$

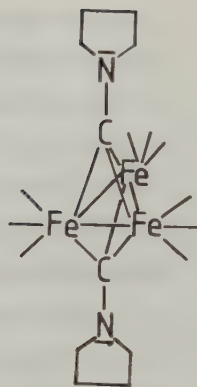
Bei der Reaktion von $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (22) mit $\text{NMe}_4[\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]$ sind drei Produkte zu erwarten: Ein Substitutionsprodukt (A), das durch Austausch eines CO-Liganden durch Isocyanid entsteht; ein Reaktionsprodukt (B) mit dem Isocyanid als μ_2 -C-Carbinbrücke. Diese beiden Fälle wurden von Howell an Monoalkylisocyanid-Komplexen des Hydrido-trieisenclusters und ihren Ethylierungsprodukten beobachtet³⁶). Als dritte Möglichkeit ist schließlich noch die Entstehung eines zweifach μ_3 -C-verbrückten Pyrrolidinocarbin-trieisenclusters (C) denkbar^{37,38}) (Schema 7).



(A)



(B)



(C)

(Schema 7)

Mit $[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$ als Ausgangskomplex sollte Produkt C favorisiert sein.

Erhitzt man $NMe_4 [Fe_3H(CO)_{11}]$ in Dichlormethan mit 22 über Nacht unter Rückfluß, so scheidet sich zuerst quantitativ NMe_4Cl ab; nach chromatographischer Aufarbeitung wird eine rote kristalline Substanz (34) als Hauptprodukt isoliert. Das KBr-Spektrum (Tab. 7) weist mehrere starke Absorptionen im Carbonylbereich (2084 bis 1920 cm^{-1}) auf. Die nächste längerwellige Bande befindet sich bei 1532 cm^{-1} und liegt damit noch im Bereich einer $\nu(CN)_b$ -Bande eines μ_2 -C-verbrückenden Isocyanidliganden. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt zwei breite Signale gleicher Intensität für zwei unterschiedliche CH_2 -Gruppen, deren Auflösung wegen paramagnetischer Verunreinigungen jedoch nur unbefriedigend ist; Hinweise

auf einen Hydrid-Liganden findet man dagegen nicht mehr. Elementaranalyse und Massenspektrum (Tab. 9) ergeben eine Zusammensetzung $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}\}_2]$ (34), wie sie z.B. für C zu erwarten ist.

Bei der Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ mit 22 im Verhältnis 1 : 2 entstehen zunächst zwei Äquivalente $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$. Das als chromatographische Hauptfraktion erhaltene rote Öl weist eine sehr hohe Löslichkeit in nahezu allen Lösungsmitteln auf. Nach längerem Stehen einer Dichlormethan/Hexan-Lösung des Rohprodukts bei -78° fallen wenige dunkelrote Kristalle aus. Obwohl im IR-Spektrum neben den CO-Absorptionen auch eine schwache Bande bei 2140 cm^{-1} [$\nu(\text{CN})_t$?] zu beobachten ist, sprechen Elementaranalyse und Massenspektrum für ein mit 34 identisches Produkt.

2.10. Struktur von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}\}_2]$

Die Röntgenstrukturanalyse von 34 wurde von Prof. Dr. H. Hartl, Freie Universität Berlin, an einem aus Dichlormethan und Hexan (1 : 50) bei -78° erhaltenen Einkristall durchgeführt.

In Tab. 5 sind die Kristalldaten sowie die Aufnahmebedingungen und Modalitäten der Strukturrechnung enthalten. Die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 5 : Kristallographische Daten von 34

Summenformel	$C_{19}H_{16}Fe_3N_2O_9$
Molekulargewicht	583.89
Kristallabmessungen	0.41 x 0.38 x 0.24 mm
Kristallsystem	$P 2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 943.3(9) \text{ pm}$ $b = 1642.0(4) \text{ pm};$ $\beta = 92.060(6)^\circ$
Volumen	$c = 1500.4(2) \text{ pm}$ $V = 2.3225 \text{ nm}^3$
Dichte	$d_{\text{exp}} = \text{nicht bestimmt}$ $d_{\text{ber}} = 1.67 \text{ g/cm}^3$
Moleküle pro Zelle	$Z = 4$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 19.5 \text{ cm}^{-1} \text{ (Mo-K}\alpha\text{-Strlg.)}$
Strahlung	Mo-K α , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	20 $^\circ$
Meßbereich	$1.8^\circ \leq \theta \leq 27.5^\circ$
Reflexzahl (total)	5700
Gerät	STOE-Diffraktom. $\Theta/2\Theta$ -Abtastung
Atomfaktoren, anomale Dispersion	Int. Tables of X-ray crystallography Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham (1968).
Reflexintensitäten $\propto 2\sigma_x$ (beob.)	4856
Absorptionskorrektur	$0.5435 \leq A \leq 0.7204$ $(-12 -4 0) \quad (-1 -1 2)$
Startkoordinaten	Direkte Methoden (MULTAN)
Verfeinerung	Differenz-Fourier-Synthese kleinste Quadratverfeinerung, Minimalisierung $\sum w(F_o - F_c)^2$, Einheitsgew.
Isotroper Extinktionsfaktor	1.35×10^{-3} , X-RAY 76
R-Wert	MULTAN, ORTER $R = 3.9 \%$

Tab. 6 : Wichtige Atomabstände [pm] und Winkel [°] in 34

a) Atomabstände

Fe1 - C1	191.1(4)	Fe1 - Fe2	262.8(3)
Fe2 - C1	190.2(4)	Fe1 - Fe3	257.9(3)
Fe3 - C1	261.3(4)	Fe2 - Fe3	259.1(2)
Fe1 - C2	210.4(4)		
Fe2 - C2	209.3(4)	C1 - N1	131.0(5)
Fe3 - C2	184.6(3)	C2 - N2	133.5(5)

b) Winkel

Fe1 - C1 - Fe2	87.21(14)	Fe1 - Fe2 - Fe3	59.22(6)
		Fe1 - Fe3 - Fe2	61.10(6)
Fe1 - C2 - Fe2	77.60(12)	Fe2 - Fe1 - Fe3	59.68(7)
Fe1 - C2 - Fe3	81.27(14)		
Fe2 - C2 - Fe3	82.00(14)		

c) Winkel zwischen "besten" Ebenen

Fe1/C1/Fe2 - Fe1/Fe2/Fe3	90.29
C1/N1(Pyrrolidin) - Fe1/Fe2/Fe3	98.75
C2/N2(Pyrrolidin) - Fe1/Fe2/Fe3	91.76
N1(Pyrrolidin) - N2(Pyrrolidin)	94.95

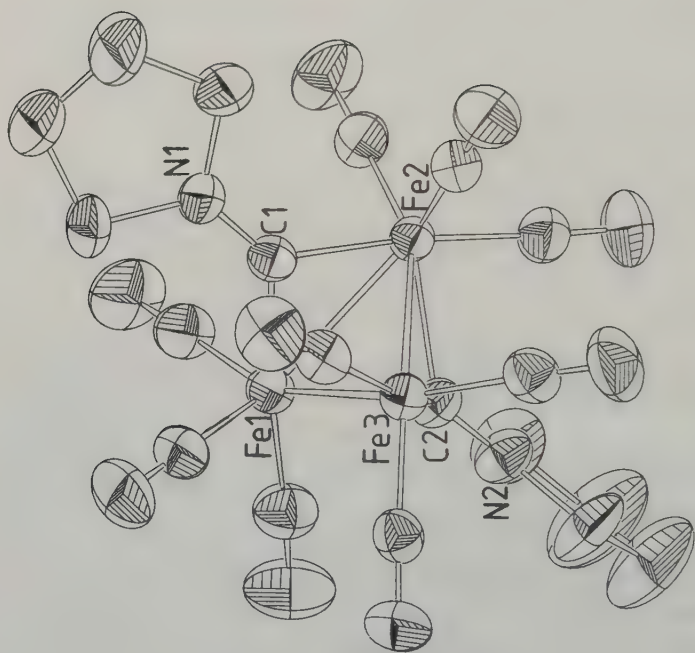


Abb. 9 : ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\}_2]$ (34)

Das dreikernige Cluster-Molekül besitzt zwar eine angenäherte Spiegelebene, die durch die Atome Fe₃/C1/C2 geht, ist insgesamt aber unsymmetrischer als Strukturvor-
schlag C. Wie aus Abb. 9 hervorgeht, enthält der Komplex einen μ_3 -C-verbrückenden Pyrrolidinocarbin-Liganden, wobei jedoch der Abstand C2 - Fe₃ mit 184.6 pm deutlich kürzer ist als die Abstände zu den beiden anderen Eisenatomen (im Mittel : 210 pm). Der zweite Pyrrolidinocarbin-Ligand überspannt als μ_2 -C-Brücke lediglich eine Eisen-Eisen-Bindung (Fe₁ - Fe₂). Der Abstand zum dritten Eisenatom ist mit C1 - Fe₃ = 261.3 pm zu groß, als daß hier noch eine Bindungswechselwirkung angenommen werden könnte. Beide Pyrrolidinocarbin-Liganden sind nahezu planar und stehen annähernd senkrecht zur Ebene des Eisen-Dreiringes. Die Pyrrolidin-Ringe sind fast rechtwinklig zueinander angeordnet.

Eine völlig analoge Struktur fanden Dahl et al. für den isoelektronischen (isolobalen) Komplex $(\text{NET}_4)_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ in dem zwei CO-Liganden die Rollen der μ_3 -C- und μ_2 -C-Carbinspezies übernehmen³⁹⁾. Eine Reihe weiterer Trieisencluster $(\text{NET}_4 [\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-CO})(\mu_3\text{-COCH}_2\text{OCH}_3)]$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-OCMe})]$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-CO})(\mu_3\text{-CH})]$) besitzen vergleichbare Bindungsverhältnisse, enthalten jedoch unterschiedliche Liganden in den μ_3 -C- und μ_2 -C-Brückenpositionen⁴⁰⁻⁴²⁾.

Tab. 7 : Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] der mit 4-Chlor-butylisocyanid erhaltenen Metallverbindungen

Verbdg. (Phase)	$\nu(\text{CO})_t$		sonstige Banden
(23) (Film) (CH_2Cl_2)	2070 st 2071 st	1995 sch 1998 sch 1930 sst 1945 sst	2178 st 2180 st $\nu(\text{CN})_t$
(24) (KBr) (CH_2Cl_2)	2020 m	1938 sst 1948 st 1883 st 1888 st	2122 m 2130 m $\nu(\text{CN})_t$
(25) (KBr) (Aceton)			2142 st 2145 m $\nu(\text{CN})_t$
(28) (KBr)	2018 s	1936 sst 1855 sst	2164 m, 2122 st $\nu(\text{CN})_t$
(29) (KBr)	2018 st	1990 m	1821 st $\nu(\text{CO})_b$, 1591 st $\nu(\text{CN})_b$
(30) (KBr) (CH_2Cl_2)	2010 sst 2020 sst	1983 st 1992 m	1843 st 1849 st $\nu(\text{CO})_b$, 1586 st $\nu(\text{CN})_b$ 1588 st

(31) (KBr) (CH₂Cl₂)		1528 s $\nu(\text{CN})_b$ 1550 s
(32) (KBr)		1538 s $\nu(\text{CN})_b$ 1715 m $\nu(\text{CO})_{\text{Aceton}}$
(33) (KBr) (CH₂Cl₂)	1879 st 1848 sst 1863 st	2098 st $\nu(\text{CN})_t$ 2122 m, 2100 m $\nu(\text{CN})_t$
(34) (KBr)	2084 m 2020 sch 1995 sst 1977 sst 1965 st 1951 sst 1940 sch 1930 sch	1532 m $\nu(\text{CN})_b$

Tab. 8 : ^1H -NMR-Daten (δ -Werte [ppm] ; int. Standard : Lösungsmittel; Meßtemperatur 40° ; 60 MHz) der mit 4-Chlor-butylisocyanid erhaltenen Metallverbindungen

Verbdg. (Lsgsmittel)	NOH_2	$(\text{CH}_2)_2$	sonstige
(23) (CDCl_3)	+ CH_2Cl : 3.68 (m, 4H)	2.10 (m, 4H)	
(24) (CDCl_3)	+ CH_2Cl : 3.68 (s, br, 4H)	2.02 (s, br, 4H)	C_5H_5 : 4.60 (s, br, 5H)
(25) (Aceton- d^6)	+ CH_2Pt : 3.42 (br, 4H)	1.50 (br, 4H)	C_6H_5 : 7.46 (m, 15H)
(28) (CDCl_3)	3.42 (t, br, 4H) J 7,2 Hz	1.72 (m, br, 8H)	C_6H_4 : 7.07 (s, 4H) SCH_2 : 2.85 (t, br, 4H) J 7 Hz
(29) (D_2O)	4.68 (br, 4H)	2.41 (m, 3,5H)	C_5H_5 : 5.38 (s, 10H)

(30) (Aceton-d ⁶)	4.61 (br, 4H)	2.39 (m, 4H)	C ₅ H ₅ : 5.40 (s, 10H)
(31) (D ₂ O/ Aceton-d ⁶)	+ PCH ₂ P : 3.50 (br, 8H)	1.93 (br, 4H)	C ₆ H ₅ : 8.13 - 7.25 (mehrere m, 40H)
(32) ^{a)} (DMSO-d ⁶)	4.18 (br, 3H)	1.81 (br, 4H)	C ₆ H ₅ : 8.36 - 7.29 (mehrere m, 40H) PCH ₂ P : 2.98 (br, 4H) CH ₃ (Aceton) : 2.16 (s, 6H)
(33) (CDCl ₃)	+ CH ₂ Cl : 3.71 (m, 9H)	2.00 (m, 8H)	C ₅ H ₅ : 5.09 (s, 10H)
(34) ^{b)} (CDCl ₃)	4.00 (br, 4H)	2.24 (br, 4H)	

a) Spektrum bei 90 MHz vermessen (8 Scans); Substanz sehr schlecht löslich.

b) durch paramagnetische Verunreinigungen bedingte schlechte Auflösung.

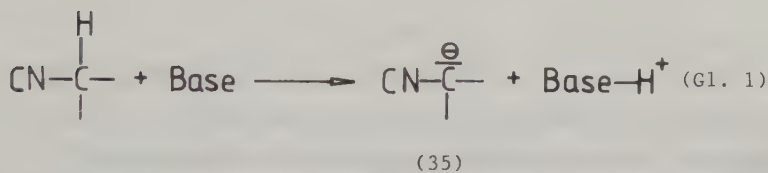
Tab. 9 : Massenspektren [70 eV/RT] der mit 4-Chlor-butylisocyanid erhaltenen Metallverbindungen

[Cr(CO) ₅ CN(CH ₂) ₄ Cl](23)			{Fe ₃ (CO) ₉ [CN(CH ₂) ₃ CH ₂]} ₂ (34)		
Fragment	m/e	Int. %	Fragment	m/e	Int. %
[M] ⁺	309	37	[M] ⁺	584	2
[M - CO] ⁺	281	2	[M - CO] ⁺	556	5
[M - 2CO] ⁺	253	2	[M - 2CO] ⁺	528	18
[M - 3CO] ⁺	225	3	[M - 4CO] [†] od.[M - 2CO(L - (CH ₂) ₄)] ⁺	+472	28
[M - 4CO] ⁺	197	61	[M - 5CO] [†] od.[M - 3CO(L - (CH ₂) ₄)] ⁺	+444	24
[M - 5CO] ⁺	169	100	[M - 6CO] [†] od.[M - 4CO(L - (CH ₂) ₄)] ⁺	+416	47
[Mn Cp(CO) ₂ CN(CH ₂) ₄ Cl](24)			[M - 7CO] [†] od.[M - 5CO(L - (CH ₂) ₄)] ⁺	+388	100
			[M - 8CO] [†] od.[M - 6CO(L - (CH ₂) ₄)] ⁺	+360	33
Fragment			[M - 9CO] [†] od.[M - 7CO(L - (CH ₂) ₄)] ⁺	+332	29
			[M - 8CO(L - (CH ₂) ₄)] ⁺	304	9
[M] ⁺	293	22	[M - 9CO(L - (CH ₂) ₄)] ⁺	276	15
[M - 2CO] ⁺	237	46	[M - 9CO - 2(L - (CH ₂) ₄)] ⁺	220	9
[M - 2CO(L - Cl)] ⁺	202	54			
[M - 2CO(L - (CH ₂) ₄ Cl)] ⁺	146	30			
[M - 2CO - L] ⁺	120	100			

3. Metallkomplexe mit Heterocyclen - Brücken

3.1 Einleitung und Problemstellung

1968 fanden Schöllkopf und Gerhart⁴³⁾, daß die Isocyan-Gruppe eine acidifizierende Wirkung auf α -ständige Wasserstoffatome ausübt (Gl. 1).

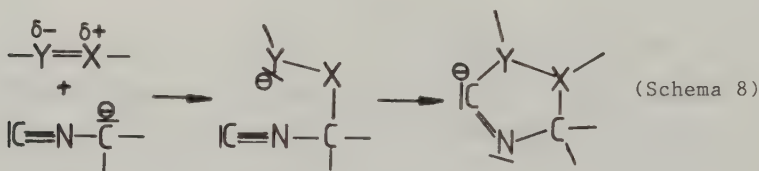


Diese α -deprotonierten Isocyanide 35 besitzen ein nukleophiles Zentrum - nämlich das anionische (metallierte) α -Kohlenstoffatom - und ein elektrophiles Zentrum am Isocyanidkohlenstoffatom (Elektronen-Sextett).



Schöllkopf⁴⁴⁻⁵¹⁾, Saegusa^{52,53)} und van Leusen⁵⁴⁻⁵⁷⁾ konnten diesen ambivalenten Charakter α -C-H-acider Isocyanide durch Umsetzung mit einer Vielzahl von Verbindungen mit "polaren" Doppelbindungen (z.B. Ketone, Aldehyde, α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen, Azomethine, Isothiocyanate, Kohlendisulfid) demonstrieren. Dabei entsteht

nach einem Angriff des nukleophilen Zentrums von 35 am elektrophilen Ende der Doppelbindung durch Cyclisierung über das elektrophile Kohlenstoffatom des Isocyanids ein Fünfring-Heterocyclus (Schema 8).



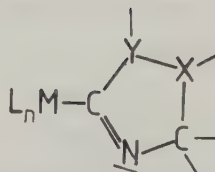
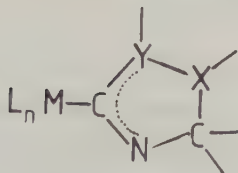
In vielen Fällen entsteht jedoch ein breites Produktspektrum, das stark vom Dipolarophil, den Substituenten am Isocyanid-carbanion, den Reaktionsbedingungen und der Aufarbeitung abhängig ist.

Arbeiten unseres Arbeitskreises mit Übergangsmetall-koodinierten Isocyaniden zeigten, daß durch die Bindung ans elektropositive Metall die Polaritäten im ambiphilen α -deprotonierten Isocyanid-Liganden im Sinne eines 1,3-Dipols



Metallo-Nitrilylid festgelegt sind und somit Cycloadditionen mit höherer Produktspezifität als im unkoordinierten Fall möglich werden^{58,59}). In jedem Fall entstehen Metall-C-koodinierte und stabilisierte carbenartige oder carbanio-

nischen Heterocyclen-Liganden :

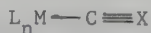


Dabei wurden neben den oben genannten Dipolarophilen auch Isocyanate und Substrate mit aktivierten Dreifach-Bindungen, wie z.B. Trifluoracetonitril verwendet.

Noch leichter sollte die Abspaltung von H^+ aus einer zur Isocyanfunktion α -ständigen NH -Gruppe gelingen. Die dazu erforderliche Ausgangsverbindung existiert in Form der Isodiazomethan-Komplexe $L_n M-CN-NH_2$, deren Deprotonierung zum entsprechenden Metallo-Nitrilimin führt :



Beide Dipole sollten erstmals mit Übergangsmetall-koordinierten Isocyaniden, Carbonylen und Thiocarbonylen als Dipolarophile umgesetzt werden.

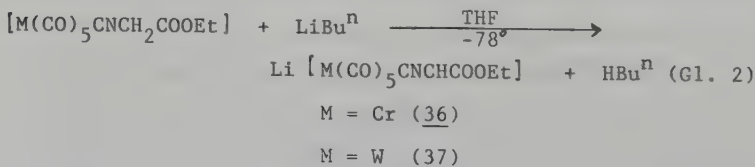


Ihre Reaktionen mit $M(CO)_5$ -Komplexen ($M = Cr, W$) des α -deprotonierten Isocyanessigsäureethylesters und Isodiazomethans werden im folgenden Teil der Arbeit beschrieben.

3.2. Reaktionen von α -deprotonierten Isocyanessigsäureethylester-Komplexen mit kationischen Isocyanid-, Thiocarbonyl- und Carbonyl-Komplexen

3.2.1. Ausgangsverbindungen

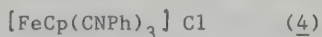
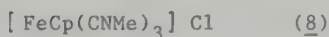
Der nach Ugi et al. gut zugängliche Isocyanessigsäureethylester (14)^{60,61} wird durch Verdrängung des leicht gebundenen Lösungsmittels in $[M(CO)_5THF]$ an die Übergangsmetalle Chrom und Wolfram koordiniert. Während die so erhaltenen Komplexe $[Cr(CO)_5CNCH_2COOEt]$ und $[W(CO)_5CNCH_2COOEt]$ sehr stabile Verbindungen darstellen, sollte die Handhabung ihrer durch Baseneinwirkung entstehenden Anionen generell bei tieferen Temperaturen (-78°) erfolgen (Gl. 2).



3.2.2. Umsetzung von Li [M(CNCHCOOEt)(CO)₅] (M = Cr, W)
mit metallkoordinierten Isocyaniden

Als besonders geeignete Dipolarophile erschienen kationische Komplexe, in denen der Isocyanidligand gegenüber einem nukleophilen Angriff erfahrungsgemäß stark aktiviert ist. Zudem entstehen dann Neutralprodukte, deren Stabilität und Lösungsverhalten sich positiv auf Aufarbeitung und Isolierung auswirken sollten.

In den Verbindungen des Typs [FeCp(CNR)_{3-n}(CO)_n] X (X = Cl⁻ oder PF₆⁻; n = 0 - 2) fanden wir eine gut synthetisierbare Klasse von Ausgangsverbindungen^{13,62}, deren Variationsbreite gleichzeitig eine Untersuchung des Reaktionsverhaltens in Abhängigkeit von den anderen Liganden und vom Rest R am Isocyanid ermöglicht. Speziell wurden als Dipolarophile eingesetzt :



Der zu erwartende Reaktionsverlauf ist in Schema 9 dargestellt. Schritte I und II vollziehen sich (vermutlich nacheinander) analog zu den bekannten Ringschlußreaktionen nicht koordinierter α -metallierter Isocyanide mit organischen Dipolarophilen. Anschließend kommt es wegen der Aromatisierungstendenz des Fünfringes zu einer Wanderung des zweiten

3.2.2.1. Umsetzung mit Alkylisocyanideisen-Komplexen

Läßt man den deprotonierten Wolfram-Komplex 37 auf den Monomethylisocyanideisen-Komplex 38 einwirken, so kann selbst nach fünftägigem Rühren bei Raumtemperatur keine Auflösung des kationischen Komplexes festgestellt werden. Die Aufarbeitung liefert unverändertes 38 zurück, während sich 37 offenbar zersetzt hat.

Auch der Tris-methylisocyanid-Komplex 8 reagiert mit den deprotonierten Spezies 36 bzw. 37 nur zu einem geringen Teil ab. Die IR-Daten der hier erhaltenen gelben Produkte ergeben keinen eindeutigen Hinweis auf eine Cyclisierung.

3.2.2.2. Umsetzung mit den Arylisocyanideisen-Komplexen



Innerhalb der Reihe Carbonyl-phenylisocyanid-Komplexe $[\text{FeCp}(\text{CO})_n(\text{CNPh})_{3-n}]^+$ ist ein abgestuftes Reaktionsverhalten feststellbar. Während der Monophenylisocyanid-Komplex 39 bei der Umsetzung mit dem Metallo-Nitrilylid 37 nicht angegriffen wird, lassen sich bei dem Bis-phenylisocyanid-Komplex 40 aus dem Etherextrakt geringe Mengen einer gelben Substanz isolieren (2%), deren IR-Spektrum Hinweise auf eine im Sinne von Schema 9 erfolgte Cycloaddition liefert. Als solche kann man sicher das Auftreten von nur noch einer zu tieferen Wellenzahlen verschobenen $\nu(\text{CN})$ -Bande bei

2125 cm^{-1} und einer NH-Absorption bei 3320 br cm^{-1} werten. Auch die Esterbande ist wie erwartet im Vergleich zum Isocyanessigsäureethylester-Komplex (1755 cm^{-1}) durch Konjugation mit dem aromatischen π -System auf 1722 cm^{-1} erniedrigt. Ebenso haben die Carbonyl-Banden des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gerüsts eine langwellige Verschiebung erfahren. Die vollständige Charakterisierung der Substanz scheiterte jedoch an den zu geringen Substanzmengen.

3.2.2.3. Umsetzung mit $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3] \text{Cl}$

Bringt man äquimolare Mengen von $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3] \text{Cl}$ (4) in eine Lösung des α -deprotonierten Isocyanessigsäureethylesterchrom-Komplexes 36 ein, so stellt man beim Erwärmen auf Raumtemperatur eine allmähliche vollständige Auflösung des kationischen Eisenkomplexes fest. Nach Extraktion mit Ether lassen sich aus Methanol bei -78° gelbe Kristalle ausfällen, die die für ein Cycloadditionsprodukt zu erwartenden typischen IR-Daten aufweisen (Tab. 12; vergl. auch 3.2.2.2.). So findet sich zum einen eine scharfe $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3440 cm^{-1} , zum anderen werden die beiden $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen der eisenkoordinierten Phenylisocyanid-Liganden um 60 cm^{-1} und die $\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$ -Bande um 40 cm^{-1} erniedrigt. Auch die charakteristischen Absorptionen des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments werden im Vergleich zum Isocyanessigsäureethylester-Komplex geringfügig langwellig verschoben.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 13) ist ein deutliches Signal bei $\delta = 9.67$ ppm dem NH -Proton zuzuordnen. Die chemischen Verschiebungen und Integrationsverhältnisse der anderen Signale weisen auf die für das Cycloadditionsprodukt 41 erwartete Struktur (Abb. 10) hin.

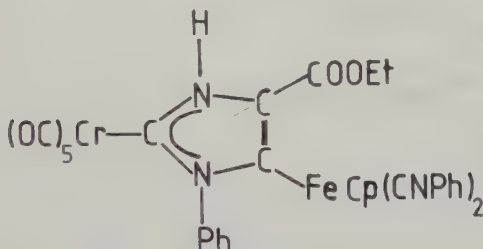


Abb. 10 : Struktur von Pentacarbonyl [1-phenyl-4-carbethoxy-5-(cyclopentadienyl-diphenylisocyanid-eisen)-imidazolin-2-yliden] chrom (41)

Die Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums bei 222.1 und 217.6 ppm können der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe anhand zahlreicher beschriebener Verbindungen zugeordnet werden⁶³⁾. Das Carbenkohlenstoff-Signal (192.7 ppm) liegt wegen der aromatischen Stabilisierung im Fünfring um 19ppm niedriger als beim vergleichbaren Komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CN}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et}))]$ ⁶³⁾. Eindeutig sind außerdem die Signale der Estergruppe⁶⁴⁾, der Phenylkohlenstoffatome⁶⁴⁾, der Isocyanatkohlenstoffatome⁶⁵⁾ und der Kohlenstoffatome des Cyclopentadienyl-Liganden⁶⁶⁾ zuzuordnen. Die beiden verbleibenden Signale (181.0 und 166.0 ppm)

entsprechen den vinylischen Kohlenstoffatomen, wobei das bei tieferem Feld liegende Signal dem am Eisen koordinierten Kohlenstoffatom äquivalent sein sollte.

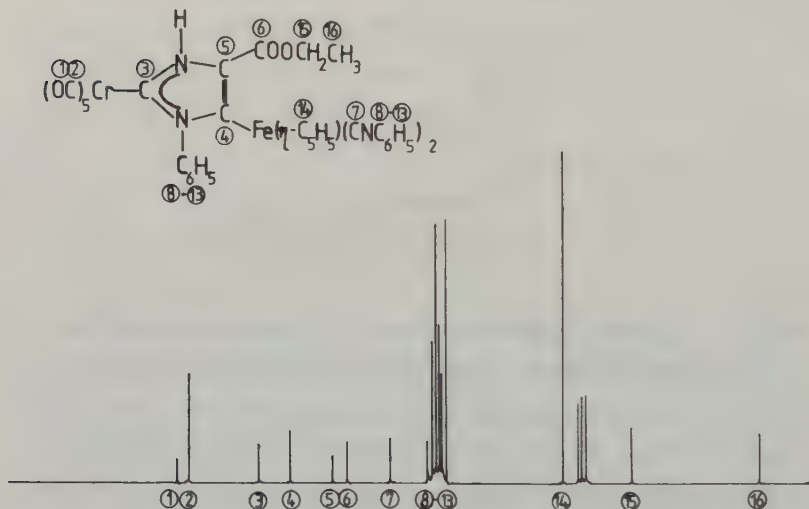


Abb. 11 : ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 41 (vergl. auch Tab. 14)

Schließlich bestätigt auch noch das Massenspektrum - $m/e = 734$ (M^+) und fünf CO-Abspaltungen - die Verbindung.

In völlig analoger Weise reagiert auch der deprotonierte Wolfram-Komplex 37 mit dem Trisphenylisocyanideisen-Komplex 4 ab. Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan liefert orange-

gelbe Kristalle von Pentacarbonyl [1-phenyl-4-carbethoxy-5-(cyclopentadienyl-diphenylisocyanid-eisen)imidazolin-2-yliden] wolfram (42), die noch Dichlormethan enthalten. Die Substanz kann unter Zerfall der Kristalle am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit werden.

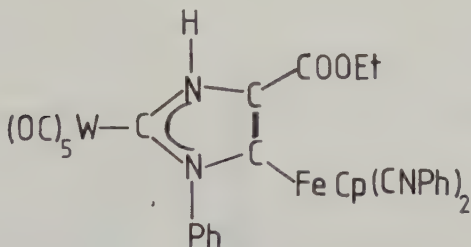


Abb. 12 : Strukturvorschlag für 42

Die von 42 erhaltenen IR- (Tab. 12) und ^1H -NMR-Daten (Tab. 13) stehen in völliger Übereinstimmung mit der postulierten Struktur. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird die Zuordnung des Carbensignals und der cis-Carbonylsignale durch eine ^{183}W -C-Kopplung ($J_{\text{W-CO}}$ 125.8 Hz ; $J_{\text{W-C}}(\text{Carben})$ 98.8 Hz) erleichtert^{67,68}). Dabei zeigt sich auch hier die typische Verschiebung zu höherem Feld um 20ppm bei den ^{13}C -NMR-Signalen der Carbonyl-Liganden und um 11.7 ppm beim Signal des Carbenkohlenstoffatoms im Vergleich zum analogen Chrom-Komplex 41⁶⁹). Die restlichen Signale können wie in 41 zugeordnet werden, da sich ihre chemische Verschiebung nur unwesentlich ändert.

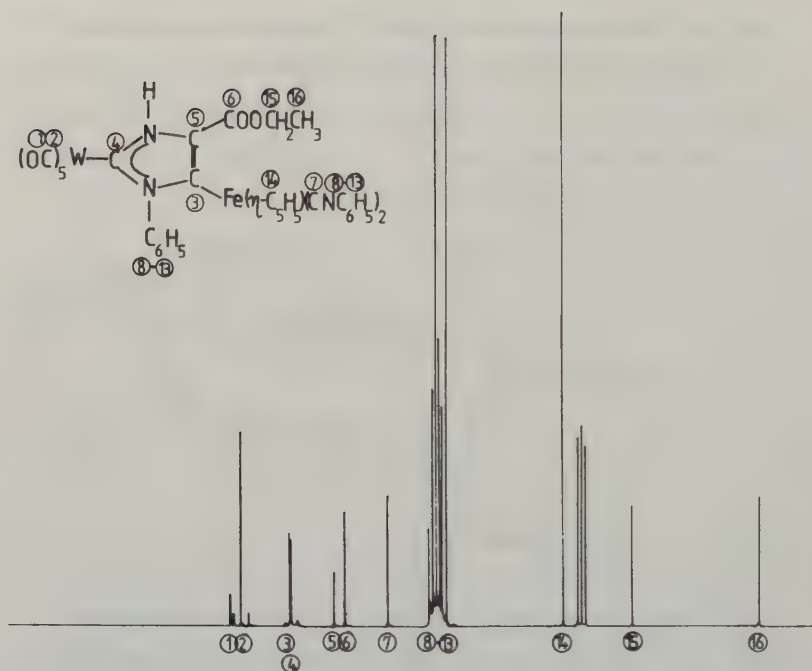


Abb. 13 : ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 42 (vergl. auch Tab. 14)

Eine weitere Bestätigung erfährt unser Strukturvorschlag durch das Massenspektrum : $m/e = 866 (\text{M}^+)$; weitere Fragmentierung siehe Tab. 15.

3.2.2.4. Struktur von Pentacarbonyl [1-phenyl-4-carbethoxy-
5-(cyclopentadienyl-diphenylisocyanid-eisen)-
imidazolin-2-yliden] chrom

Röntgenographisch geeignete Kristalle von 41 wurden aus Methanol bei -78° erhalten. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode bestimmt. Tabelle 10 enthält alle relevanten Kristalldaten sowie die Aufnahmebedingungen und Modalitäten der Strukturrechnung. Tabelle 11 listet die wichtigsten Atomabstände und Winkel auf.

Wie aus Abb. 14 hervorgeht, werden durch die Röntgenstrukturanalyse von 41 die präparativen und spektroskopischen Ergebnisse endgültig gesichert. Die Abstände im Imidazolin-Ring weisen den erwarteten Mehrfachbindungscharakter eines aromatischen Systems auf, wobei die kürzesten Bindungen die der beiden Stickstoffatome zum elektronenarmen Carben-Kohlenstoff sind (134.3 und 137.9 pm). Dieser übt einen bindungsverfestigenden Einfluß auf die trans-Cr-C5-Bindung des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments aus. Ein Schirmeffekt der cis-CO-Liganden ist jedoch nicht feststellbar. Der Phenylring am N2-Atom steht senkrecht zur Ebene des Heterocyclus. Die Carbethoxy-Gruppe ist dagegen nahezu coplanar mit dem aromatischen System und steht somit in Konjugation mit diesem, wie bereits aus der Erniedrigung der IR-Bande zu folgern war.

Tab. 10 : Kristallographische Daten von 41

Summenformel	$C_{36}H_{26}CrFeN_4O_7$
Molekulargewicht	734.47
Kristallabmessungen	0.2 x 0.15 x 0.09 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P 2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 1314.47(5) \text{ pm}$ $b = 1744.28(7) \text{ pm}$; $\beta = 75.132(2)^\circ$ $c = 1581.61(5) \text{ pm}$
Volumen	$V = 3.5049 \text{ nm}^3$
Dichte	$d_{\text{exp}} = 1.34(3) \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{ber}} = 1.39 \text{ g/cm}^3$
Moleküle pro Zelle	$Z = 4$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 63.73 \text{ cm}^{-1}$ (Cu- K_α -Strlg.)
Strahlung	Cu- K_α : 154.18 pm
Meßtemperatur	20° C
Meßbereich	$3.5^\circ \leq \Theta \leq 55^\circ$
Reflexzahl	4586
Gerät	Siemens-AED, Cu- K_α -Strahlung, Ni-Filter, $\Theta/2\Theta$ -Abtastung; Meß- zeit max. 100s/Reflex
Atomfaktoren, anomale Dispersion	Int. Tables of X-ray crystal- lography Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham (1968)

Fortsetzung von Tab. 10 :

Reflexintensitäten $\leq 2\sigma_I$ (beob.)	2876
Absorptionskorrektur	$0.2075 \leq A \leq 0.4005$ (2 1 14) (1 1 0)
Startkoordinaten	Multan, Patterson, Fourier- und Differenzenfourier-Anal.
Verfeinerung	kleinste Quadratverfeinerung Minimalisierung $\sum w(F_o - F_c)^2$, $w = (F_o/A)^2$ für $F_o \leq A$ $w = (A/F_o)$ für $F_o > A$
Isotroper Extinktionsfaktor	0.47736
Rechenprogramme	X-Ray, Multan
R - Wert	R = 6.6 % $R_w = 7.6\%$

Tab. 11 : Wichtige Atomabstände [pm] und Winkel [°] in 41

a) Atomabstände

Cr - C1	187.4(9)	C6 - N1	134.3(10)
Cr - C2	188.5(10)	C6 - N2	137.9(11)
Cr - C3	189.6(12)	N1 - C8	139.1(9)
Cr - C4	186.5(9)	N2 - C7	142.0(8)
Cr - C5	183.2(9)	C7 - C8	139.0(11)
Cr - C6	210.4(7)		
		Fe - C7	195.6(7)
		Fe - C10	176.5(8)
		Fe - C12	182.2(8)

b) Winkel

N1 - C6 - N2	101.2(6)	C6 - N1 - C8	114.1(7)
N1 - C8 - C7	107.7(6)	C8 - C7 - N2	101.6(6)
C7 - N2 - C6	115.3(6)		

c) Winkel zwischen "besten" Ebenen

Cr/C1/C3/C5 - Heterocyclus	63.8
N2/Phenylring - Heterocyclus	87.2
C13/O6/O7 - Heterocyclus	10.7

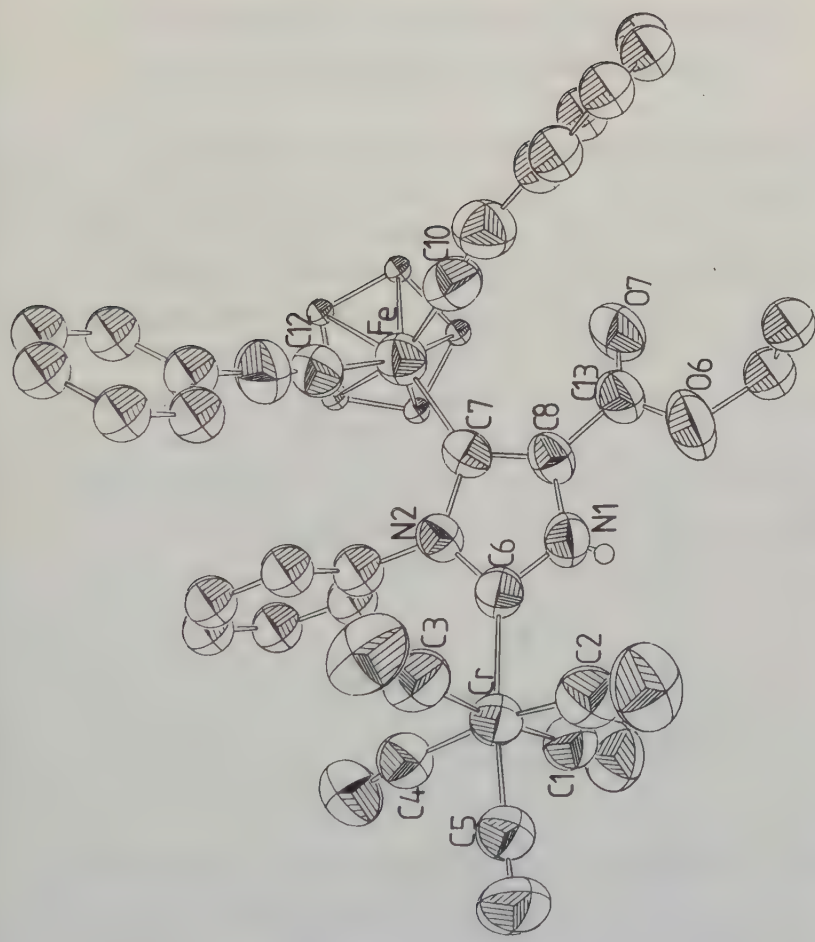


Abb. 14 : ORTEP-Zeichnung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5 \{ \text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{COOEt})\text{C}(\text{FeCp}(\text{CNPh})_2)\text{N}(\text{Ph}) \}] (41)$

3.2.3. Umsetzung von $\text{Li} [\text{W}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$ mit dem
Thiocarbonyl-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CS}] \text{PF}_6-$

Thiocarbonyl-Komplexe sollten ebenso wie Isocyanid-Komplexe als 1,3-Dipolarophile reagieren können. Deshalb ist bei der Reaktion mit dem α -deprotonierten Isocyanid-Liganden in 37 eine Cycloaddition analog zu Schema 9 zu erwarten.

Der kationische Thiocarbonyleisen-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CS}] \text{PF}_6$ 43 wurde bei -78° mit einer Lösung von 37 umgesetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man eine dunkelrotbraune Lösung, die zur Trockne eingeengt wird. Extraktion mit Ether und Kristallisation aus Dichlormethan und wenig Hexan liefert analysenreine braune Kristalle des Thiazolin-verbrückten Heterodimetall-Komplexes 44.

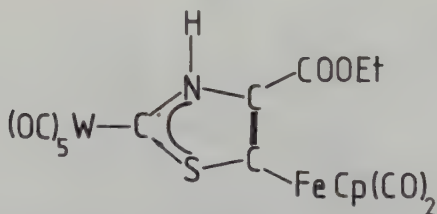


Abb. 15 : Strukturvorschlag für Pentacarbonyl [4-carbethoxy-5-(dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen)thiazolin-2-yliden] wolfram (44)

Auch hier erhält man ein IR-Spektrum, das durch eine scharfe NH-Absorption (3355 cm^{-1}), das Fehlen der $\nu(\text{CS})$ -Bande bei 1355 cm^{-1} und den typischen langwelligen Verschie-

bungen der $\nu(\text{CO})_{\text{FeCp}(\text{CO})_2^-}$, $\nu(\text{CO})_{\text{Cr}(\text{CO})_5^-}$ und der $\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$ -Banden charakterisiert ist (Tab. 12).

Im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 13) kann der NH-Gruppe nur ein sehr breites Signal ($\delta = 11$ ppm) zugeordnet werden. Alle anderen Signale erscheinen jedoch mit den zu erwartenden chemischen Verschiebungen und Intensitäten. Auch das Fragmentierungsmuster des Massenspektrums ($m/e = 657$ (M^+); s. auch Tab. 15) ist auf Verbindung 44 eindeutig zuordenbar.

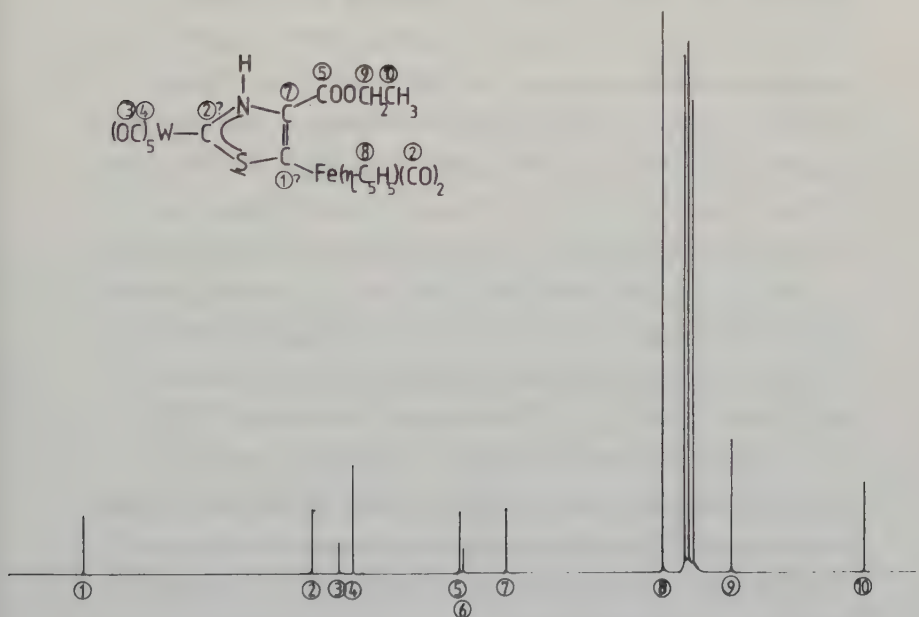


Abb. 16 : ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 44

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 16, Tab. 14) weisen die Signale der Kohlenstoffe der Estergruppe, des Cyclopentadienyl-Liganden und des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragments nahezu identische chemische Verschiebungen wie im Imidazolinwolfram-Komplex 42 auf, das Fehlen einer ^{183}W -C-Kopplung erschwert jedoch die Zuordnung des Carbenkohlenstoffatoms. Im ähnlichen Thiazolinchrom-Komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\overline{\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{COOEt})\text{C}(\text{SMe})\text{S}})]$ liegt das Carbenkohlenstoff-Signal bei 227.2 ppm⁷⁰⁾. Unter Berücksichtigung der Hochfeldverschiebung um 10 bis 20 ppm beim Übergang zu Wolfram-Komplexen⁶⁹⁾ scheint somit eine Zuordnung des Signals bei 212 ppm zum Carbenkohlenstoffatom in 44 vernünftig. Eine starke Spreizung des Spektrums bringt außerdem eine Aufspaltung dieses Signals (211.9 und 212.06 ppm) zu Tage. Dies bedeutet, daß eines der beiden Signale auch den am Eisenrest sitzenden Carbonylkohlenstoffatomen entsprechen könnte, da diese im allgemeinen im Bereich zwischen 210 und 220 ppm zu finden sind⁷¹⁾. Der Übergang von C,N- auf C,S-stabilisierte Carbene bringt eine Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals um ca. 70 ppm zu tieferem Feld⁷²⁻⁷⁴⁾; somit muß dem ans Eisen koordinierten Kohlenstoff das Signal bei 293.3 ppm zugeordnet werden. Das letzte verbleibende C-Atom, an das die Carbethoxygruppe gebunden ist, sollte bei 142.5 ppm liegen, obwohl das Signal bei 157.8 ppm dann nicht interpretierbar ist.

3.2.4. Umsetzung von $\text{Li} [\text{W}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$ mit Carbonyl-Komplexen

Kationische Carbonyl-Komplexe sind in großer Anzahl bekannt⁷⁵⁾. Um den gegebenenfalls entstehenden Oxazolin-verbrückten Dimetall-Komplex mit den bereits charakterisierten Imidazolin- und Thiazolin-Komplexen vergleichen zu können, wurde $\text{Li} [\text{W}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$ (37) zunächst mit $[\text{FeCp}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ (45) umgesetzt. Beim Erwärmen der auf -78° gekühlten Reaktionsmischung erfolgt Lösung und ein Farbumschlag nach Tiefrot. Nach Aufarbeitung erhält man rotviolette Kristalle und ein gelbes Pulver. Die kristalline Substanz wurde anhand ihrer typischen IR-Banden (1985 , 1950 und 1835 cm^{-1}) als das stabile $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1) identifiziert, das im basischen Medium offenbar leicht aus 45 gebildet wird. Bei der gelben Verbindung handelt es sich um $[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}]$.

Versuche mit der Neutralverbindung $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (46) lieferten ein Metallierungsprodukt von 37 und werden deshalb später (Kap. 3.4.2.) besprochen.

Als weitere kationische Carbonylverbindung wurde nun das über einen neuen Syntheseweg leicht zugängliche $[\text{Re}(\text{CO})_6] \text{PF}_6$ (47) eingesetzt. Bei der Umsetzung von 47 mit der α -deprotonierten Spezies 37 bildet sich unter Auflösung des PF_6^- -Salzes eine orangefarbene Lösung, aus der sich nach Aufarbeitung weiße nadelförmige Kristalle von Pentacarbonyl [4-carbethoxy-5-(pentacarbonylrhenium)oxazolin-2-yliden] wolfram 48 isolieren lassen. Im IR-Spektrum ist eine neue NH-Absorption

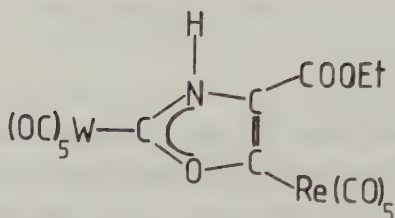


Abb. 17 : Strukturvorschlag für 48

bei 3286 cm^{-1} und Verschiebung sämtlicher CO-Banden zu tieferen Wellenzahlen zu beobachten (vergl. Kap. 3.2.2.2.). Das Massenspektrum von 48 ($m/e = 791\text{ (M}^+)$) zeigt deutlich die Abspaltung aller zehn CO-Gruppen (Tab. 15). Im 1H -NMR-Spektrum ist das NH-Signal bei 9.75 ppm (s. auch Tab. 13) sehr breit.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man erneut das Signal des Carbenkohlenstoffatoms bei tieferem Feld (206.9 ppm) als die Signale der $W(CO)_5$ -Gruppe (202.6 und 197.9 ppm). Während mit 133.2 ppm das Signal des an die Estergruppe gebundenen Vinyl-C-Atoms noch niedriger liegt als in 42 und 44, findet man für den anderen, Rhenium-koordinierten Kohlenstoff eine chemische Verschiebung (170.2 ppm), die zwischen dem Imidazolin- (42) und dem Thiazolin-Derivat (44) liegt.

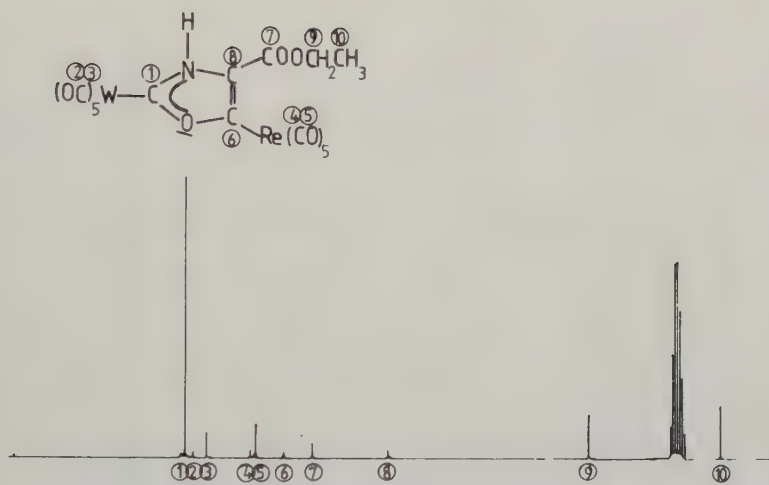


Abb. 18 : ¹³C-NMR-Spektrum (Aceton-d₆) von 48
(vergl. auch Tab. 14)

Tab. 12: Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] der Imidazolin-, Thiazolin- und Oxazolin-verbrückten Heterodimetall-Komplexe 41, 42, 44 und 48

Verbdg. (Phase)	ν (NH)	ν (CO)	ν (CO) Ester	sonstige
<u>41</u> (KBr)	3440 m	1965 s	1711 m	2103 st 2047 st ν (CN)
		1906 sst 1885 sst		
(CH ₂ Cl ₂)		2058 st 1923 sst	1710 s	2120 m 2068 sch
		1895 sch		
<u>42</u> (KBr)	3440 m	2008 m	1702 m	2110 st 2058 st ν (CN)
		1968 m		
		1872 sst		
(CH ₂ Cl ₂)		1920 sst 1895 sch	1710 s	2115 m 2062 m

<u>44</u> (KBr)	3355 m	2065 st 2006 st 1908 sst 2038 st 1968 sch 1880 st	1683 m
(CH ₂ Cl ₂)		2070 m 2000 m 2048 st 1929 sst	1722 s
<u>48</u> (KBr)	3286 m	2152 m 2020 sst 1915 sst 2069 st 1988 st 1895 sst	1693 m
(CH ₂ Cl ₂)		2157 s 2045 sst 1933 sst 2076 m 2020 st	1718 s

Tab. 13 : $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte [ppm] ; int. Standard : Lösungsmittel; Meßtemperatur 40° ;
60 MHz) der Imidazolin-, Thiazolin- und Oxazolin-verbrückten Heterodimetall-
Komplexe 41, 42, 44 und 48

Verbdg. (Lsgsmittel)	NH	CH_2CH_3	sonstige
<u>41</u> (CDCl_3)	9.67 (s, 1H)	4.19 (q, 2H) 1.24 (t, 3H) J 7.2 Hz	C_6H_5 : 7.06 (m, 15H) C_5H_5 : 4.46 (s, 5H)
<u>42</u> (CDCl_3)	9.76 (s, 1H)	4.33 (q, 2H) ^{a)} 1.46 (t, 3H) J 7.8 Hz	C_6H_5 : 7.23 (m, 15H) C_5H_5 : 4.66 (s, 5H)
<u>44</u> (CDCl_3)	11.0 (br)	4.47 (q, 2H) 1.50 (t, 3H) J 7.2 Hz	C_5H_5 : 5.06 (s, 5H)
<u>48</u> (CDCl_3) (Aceton- d_6) ^{b)}	9.75 (br)	4.81 (q) 1.58 (t) 4.48 (q) 1.31 (t) J 7.4 Hz	

a) teilw. überlagert von C_5H_5 . b) Spektrum bei 90 MHz vermessen (4 Scans).

Tab. 14 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (δ -Werte [ppm] ; int. Standard : Lösungsmittel; Meßtemperatur 30°; 90 MHz) der Imidazolin-, Thiazolin- und Oxazolin-verbrückten Heterodimetall-Komplexe 41, 42, 44 und 48

Verbdg. (Lsgsmittel)	
<u>41</u> (CDCl ₃) (vergl. Abb. 11)	$\textcircled{1}$ 222.1 (CO_{trans}); $\textcircled{2}$ 217.6 (CO_{cis}); $\textcircled{3}$ 192.7 ($\text{C}(\text{Cr}, \text{N}, \text{N})$); $\textcircled{4}$ 181.0 ($\text{C}(\text{Fe}, \text{C}, \text{N})$); $\textcircled{5}$ 166.0 ($\text{C}(\text{N}, \text{C}, \text{COOEt})$); $\textcircled{6}$ 160.9 (COOEt); $\textcircled{7}$ 145.2 (CN); $\textcircled{8}$ 130.3, $\textcircled{9}$ 130.0, $\textcircled{10}$ 128.9, $\textcircled{11}$ 127.7, $\textcircled{12}$ 126.8, $\textcircled{13}$ 125.2 (C_5H_5); $\textcircled{14}$ 83.7 (C_5H_5); $\textcircled{15}$ 59.5 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); $\textcircled{16}$ 14.2 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)
<u>42</u> (CDCl ₃) (vergl. Abb. 13)	$\textcircled{1}$ 202.0 (CO_{trans}); $\textcircled{2}$ 198.1 (CO_{cis} , $J_{\text{W-C}}$ 125.8 Hz); $\textcircled{3}$ 181.0 ($\text{C}(\text{Fe}, \text{C}, \text{N})$); $\textcircled{4}$ 180.2 ($\text{C}(\text{W}, \text{N}, \text{N})$, $J_{\text{W-C}}$ 98.8 Hz); $\textcircled{5}$ 165.0 ($\text{C}(\text{N}, \text{C}, \text{COOEt})$); $\textcircled{6}$ 161.0 (COOEt); $\textcircled{7}$ 145.6 (CN); $\textcircled{8}$ 131.7, $\textcircled{9}$ 130.2, $\textcircled{10}$ 129.0, $\textcircled{11}$ 127.8, $\textcircled{12}$ 126.9, $\textcircled{13}$ 125.3 (C_6H_5); $\textcircled{14}$ 83.8 (C_5H_5); $\textcircled{15}$ 59.6 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); $\textcircled{16}$ 14.3 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

Fortsetzung von Tab. 14 :

<u>44</u> (CDCl₃) (vergl. Abb. 16)	① 293.3 (C(Fe,C,S)); ② 212.06, 211.9 (C(W,N,S) und CO_{Fe}); ③ 202.4 (CO_{trans}); ④ 197.5 (CO_{cis}); ⑤ 159.2 (COOEt); ⑥ 157.8 (?); ⑦ 142.5 (C(N,C,COOEt); ⑧ 86.2 (C₅H₅); ⑨ 61.6 (COOCH₂CH₃); ⑩ 14.3 (COOCH₂CH₃)
<u>48</u> (Aceton-d⁶) (vergl. Abb. 18)	① 206.9 (C(W,N,O)); ② 202.6 (WCO_{trans}); ③ 197.9 (WCO_{cis}); ④ 182.0 (ReCO_{trans}); ⑤ 180.5 (ReCO_{cis}); ⑥ 170.2 (C(Re,C,O)); ⑦ 160.3 (COOEt) ⑧ 133.2 (C(N,C,COOEt); ⑨ 61.2 (COOCH₂CH₃); ⑩ 13.9 (COOCH₂CH₃)

Tab. 15: Massenspektren [70 eV] der Imidazolin-, Thiazolin- und Oxazolin-verbrückten Heterodimetall-Komplexe 41, 42, 44 und 48

$\left[(\text{OC})_2\text{CrCN}(\text{H})\text{C}(\text{COOEt})\text{C}(\text{FeCp}(\text{CNPh})_2)\text{N}(\text{Ph}) \right] (41)$		$\left[(\text{OC})_5\text{WCN}(\text{H})\text{C}(\text{COOEt})\text{C}(\text{FeCp}(\text{CNPh})_2)\text{N}(\text{Ph}) \right] (42)$	
Fragment [220°]	m/e Int. %	Fragment [130°]	m/e Int. %
$[\text{M}]^+$	734 6	$[\text{M}]^+$	866 16
$[\text{M} - \text{CO}]^+$	706 2	$[\text{M} - \text{CO}]^+$	838 5
$[\text{M} - \text{HCOOEt}]^+$	660 15	$[\text{M} - \text{COOEt}]^+$	793 8
$[\text{M} - \text{CNPh}]^+$	631 5	$[\text{M} - 3\text{CO}]^+$	782 24
$[\text{M} - 4\text{CO}]^+$	622 13	$[\text{M} - \text{CNPh}]^+$	763 4
$[\text{M} - 5\text{CO}]^+$	594 30	$[\text{M} - \text{COOEt} - \text{Ph}]^+$	716 4
$[\text{M} - \text{COOEt} - \text{Ph}]^+$	584 21	$[\text{M} - 2\text{CO} - \text{Ph}]^+$	707 11
$[\text{M} - 3\text{CO} - \text{HCOOEt}]^+$	576 2	$[\text{M} - 2\text{CNPh}]^+$	660 7
$[\text{M} - \text{CO} - \text{COOEt} - \text{Ph}]^+$	556 11	$[\text{M} - 4\text{CO} - \text{CNPh}]^+$	651 5
$[\text{M} - 4\text{CO} - \text{HCOOEt}]^+$	548 36	$[\text{M} - \text{CO} - 2\text{CNPh}]^+$	632 10
$[\text{M} - 2\text{CNPh}]^+$	528 21	$[\text{M} - 3\text{CO} - 2\text{CNPh}]^+$	576 29
$[\text{M} - 5\text{CO} - \text{HCOOEt}]^+$	520 66	$[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5]^+$	540 100
$[\text{M} - 3\text{CO} - \text{COOEt} - \text{Ph}]^+$	500 16	$[\text{M} - \text{FeCp}(\text{CNPh})_2]^+$	539 100
$[\text{M} - 5\text{CO} - \text{CNPh}]^+$	491 69		
$[\text{M} - 4\text{CO} - \text{COOEt} - \text{Ph}]^+$	472 48		
$[\text{M} - 5\text{CO} - \text{COOEt} - \text{Ph}]^+$	444 100		

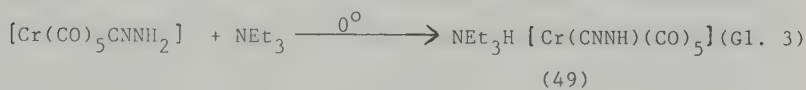
Fortsetzung von Tab. 15 :

$[(OC)_5W\overline{CN(H)C(COOEt)C(FeCp(CO)_2)S}]_{(44)} [180^\circ]$			$[(OC)_5W\overline{CN(H)C(COOEt)C(Re(CO)_5)O}]_{(48)} [240^\circ]$		
Fragment	m/e	Int. %	Fragment	m/e	Int. %
$[M]^+$	657	57	$[M]^+$	791	14
$[M - CO]^+$	629	23	$[M - CO]^+$	763	12
$[M - 2CO]^+$	601	49	$[M - 2CO]^+$	735	17
$[M - 3CO]^+$	573	16	$[M - 3CO]^+$	707	37
$[M - 4CO]^+$	545	54	$[M - 4CO]^+$	679	54
$[M - 5CO]^+$	517	100	$[M - 5CO]^+$	651	61
$[M - FeCp(CO)_2]^+$	481	50	$[M - 6CO]^+$	623	90
			$[M - 7CO]^+$	595	49
			$[M - 5CO - COOEt]^+$	578	3
			$[M - 8CO]^+$	567	24
			$[M - 6CO - COOEt]^+$	550	6
			$[M - 9CO]^+$	539	55
			$[M - 7CO - COOEt]^+$	522	19
			$[M - 10CO]^+$	511	100
			$[M - 8CO - COOEt]^+$	494	17
			$[M - 9CO - COOEt]^+$	466	19
			$[M - 10CO - COOEt]^+$	438	22

3.3. Reaktionen des "Chrom-Nitrilimins" $\text{NEt}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ mit kationischen Isocyanid-, Thiocarbonyl- und Carbonyl-Komplexen

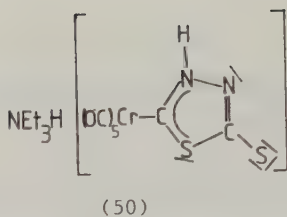
3.3.1. Ausgangsverbindungen

Im Gegensatz zu $\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ (13), das als freies Isocyanid dargestellt werden kann, ist Isodiazomethan wegen seiner Instabilität nicht direkt zugänglich. Auf dem Umweg über das stabile N-Isocyanimino(triphenyl)phosphoran CNNPPh_3 (20) und dessen Koordination an $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ mit anschließender Hydrolyse ist $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNNH}_2]$ jedoch gut darstellbar²⁵⁾. Die Deprotonierung des Isodiazomethan-Liganden (Gl. 3) zum Nitrilimin $[\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]^-$ (49) gelingt unter sehr milden Bedingungen.

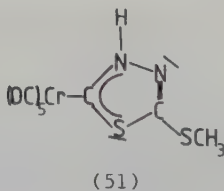


3.3.2. Versuche zur Alkylierung instabiler Cycloadditionsprodukte des Isodiazomethan-Liganden

Aus der Reaktion von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNNH}_2]$ mit Triethylamin und Schwefelkohlenstoff erhält man das Cycloadditionsprodukt 50⁷⁵⁾ :



Die Umsetzung von 50 mit Methyljodid (-78°) sollte nun zum stabilen, am Schwefel methylierten Neutralprodukt führen. Die isolierte gelbe Substanz zeigt im IR-Spektrum neben den charakteristischen Banden des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments (2055 m , 1978 sch , 1908 sst und 1878 sch cm^{-1}) einer breiten schwachen $\nu(\text{NH})$ -Bande (3360 cm^{-1}) und dreier Banden bei 1470 , 1458 und 1438 cm^{-1} , die vermutlich Ringschwingungen zuzuordnen sind, auch Absorptionen im Bereich von CH-Valenzschwingungen (2930 cm^{-1}). Im Massenspektrum (Tab. 18) ist neben dem M^+ -Peak ($m/e = 324$) auch ein Peak für den metallfreien Heterocyclus zu finden ($m/e = 132$). Insgesamt ist damit die Entstehung von Pentacarbonyl(5-methylmercapto-1,3,4-thidiazolin-2-yliden)-chrom (51) als gesichert anzusehen.



Selbst mehrmaliges Umkristallisieren bzw. Chromatographieren führten bisher jedoch nicht zu einem analysenreinen Produkt.

Analoge Versuche zur Ethylierung von NEt_3H $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CN}(\text{H})\text{NC}(\text{COOEt})\text{C}(\text{COOEt}))]$, dem Cycloadditionsprodukt aus 49 und Acetylendicarbonsäurediethylester, führen offenbar zur Ringöffnung ($\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2110 cm^{-1}), so daß keine definierten Produkte isoliert werden konnten.

3.3.3. Umsetzung des Chrom-Nitrilimins $\text{NEt}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ mit dem kationischen Isocyanid-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3]\text{Cl}$

Die Cycloadditionsprodukte des α -deprotonierten Isodiazomethan-Komplexes 49 mit organischen Dipolarophilen erwiesen sich als schwer zugänglich und wenig stabil; somit schien auch hier die Reaktion mit metallorganischen Dipolarophilen zu möglicherweise stabileren Heterocyclen angezeigt.

Setzt man zu einer in Eis gekühlten Lösung des Chrom-Nitrilimins 49 in THF äquimolare Mengen an $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3]\text{Cl}$ (4) zu, so verläuft die Auflösung des kationischen Eisen-Komplexes nur langsam und unvollständig. Nach zwei Tagen filtriert man von unumgesetzten 4 ab und erhält zunächst ein gelbes Rohprodukt, das noch eine deutliche $\nu(\text{CN})$ -Bande aufweist. Dieses Öl wird an Kieselgel chromatographiert, und zwei Fraktionen werden eluiert. Aus der zweiten Fraktion isoliert man goldgelbe Kristalle (52), deren IR-Spektrum (Tab. 16) die erwartete NH-Absorption bei 3420 cm^{-1} sowie die charakteristischen Absorptionen der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - und $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_2]$ -Fragmente zeigt. Auch die Signale des ^1H -NMR-

Spektrums [NH : 10.31 (br, 1H); C_6H_5 : 7.19 (m, 15H); C_5H_5 : 4.33 (s, 5H)] weisen ebenfalls auf ein Cycloadditionsprodukt hin. In Analogie zu den Cycloadditionen am Isocyanessigsäureethylester-Liganden (vergl. 3.2.2.3.) sollte hier Pentacarbonyl [1-phenyl-5-(cyclopentadienyl-diphenylisocyanid-eisen)1,3,4-triazolin-2-yliden] chrom (52) entstanden sein.

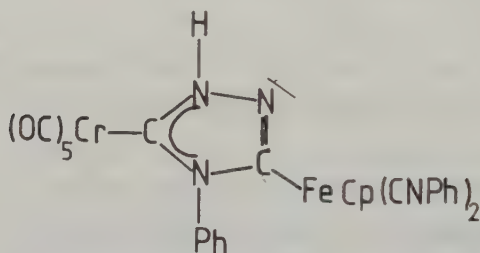
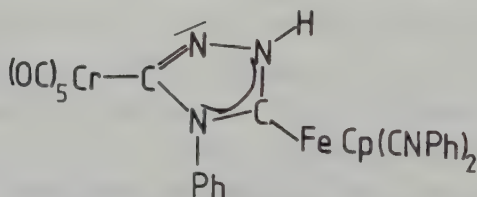


Abb. 19 : Strukturvorschlag für 52

Allerdings muß für 52 auch eine tautomere Struktur



mit dem Carbenkohlenstoff am Eisen diskutiert werden. Eine eindeutige Entscheidung zwischen beiden Strukturvorschlägen kann auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 17) nicht getroffen werden. Dieses ist in seinen Carbonyl-, Isocyanid-, Phenyl- und Cyclopentadienyl-Kohlenstoff-Signalen mit dem Spektrum von 41 nahezu identisch. Da auch die Signale der beiden

Heterocyclen-Kohlenstoffatome (190.4 und 173.8 ppm) im Vergleich zu 41 (192.7 und 181.0 ppm) nur geringfügig zu höherem Feld verschoben sind, ist der Strukturvorschlag mit dem an Chrom gebundenen Carben-Kohlenstoff sicherlich zu favorisieren. Die Substanz scheint in Lösung jedoch nicht sehr stabil zu sein, wie mehrere, von Verunreinigungen stammende Signale (z.B. zweites C_5H_5 -Signal bei 83.6 ppm) vermuten lassen.

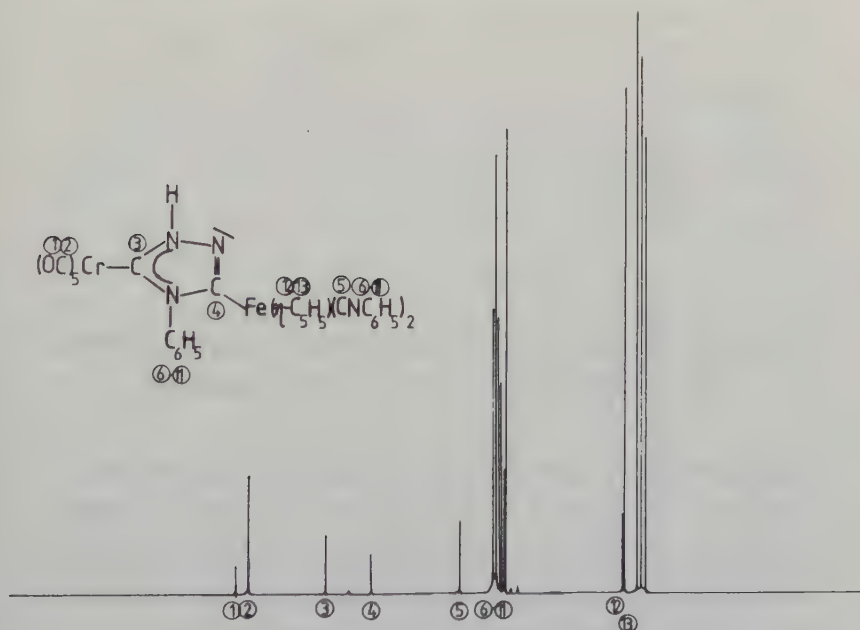


Abb. 20 : ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 52

Die aus der ersten Fraktion isolierte gelbe Substanz, die im IR-Spektrum (Dichlormethan) zusätzlich zu den $\nu(\text{CN})$ - (2118 und 2057 cm^{-1}) und $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (2062, 2000, 1930 und 1885 cm^{-1}) eine Bande bei 2210 cm^{-1} [$\nu(\text{CN})$] aufweist, scheint diese Vermutung zu bestätigen. Für den aus den IR-Daten abzuleitenden Strukturvorschlag 53



sprechen auch das Integrationsverhältnis der Phenyl- und Cyclopentadienyl-Signale im ^1H -NMR-Spektrum (10 : 5) sowie die Elementaranalyse, obwohl die Verbindung nicht rein erhalten werden konnte. Verbindung 53 könnte durch Abspaltung von PhHNCN aus 52 entstanden sein.

3.3.4. Umsetzung des Chrom-Nitrilimins $\text{NEt}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ mit dem Thiocarbonyl-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CS}] \text{PF}_6$

Die Reaktion von gelbem $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CS}] \text{PF}_6$ (43) mit der farblosen Lösung des 1,3-Dipols 49 ergibt eine dunkelbraune Lösung, aus der bei der chromatographischen Aufarbeitung (Kieselgel) mit Dichlormethan eine braune und anschließend mit THF eine dunkelbraune Fraktion eluiert wird.

Aus der zweiten Fraktion läßt sich Pentacarbonyl [5-(dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen)1,3,4,-thidiazolin-2-yliden] chrom (54) als braunes analysenreines Pulver isolieren.

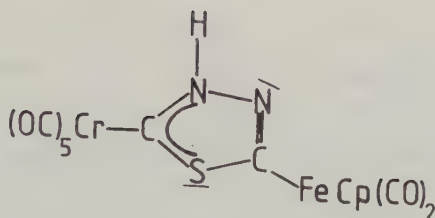
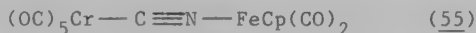


Abb. 21 : Strukturvorschlag für 54

Alternativ zu der in Abb. 21 vorgeschlagenen Struktur muß auch hier die tautomere Form mit dem Carben-Kohlenstoff am Eisen diskutiert werden.

Das IR-Spektrum (Tab. 16) zeigt erneut eine Absorption im NH-Bereich und im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen langwellige Verschiebung aller Carbonyl-Banden. Die charakteristische $\nu(\text{CS})$ -Bande (1355 cm^{-1}) ist nicht mehr vorhanden. Während die massenspektroskopische Charakterisierung (Tab. 18) von Verbindung 54 eindeutig möglich ist [$m/e = 454 (\text{M}^+)$], entzieht sich die Verbindung durch rasche Zersetzung ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen.

Das in der ersten Fraktion enthaltene ockerfarbene Nebenprodukt 55 weist im IR-Spektrum wieder eine $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2116 cm^{-1} auf, aus der zusammen mit den langwellig verschobenen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ($2058, 2020, 1983$ und 1920 cm^{-1}) auf eine zu 53 ähnliche Struktur geschlossen werden kann.



Die Bildung von 55 kann man sich durch Abspaltung von HNCS

aus 54 erklären. Dieser Strukturvorschlag ist auch elementaranalytisch wahrscheinlich. Da 55 in vergleichsweise geringen Mengen anfällt, war mit dieser Substanz eine vollständige Charakterisierung nicht möglich; jedoch konnte durch eine unabhängige Synthese aus $[\text{FeCp}(\text{CO})_2] \text{BF}_4$ und $\text{Na} [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ ebenfalls 55 erhalten werden. Ein Vergleich der IR-Daten zeigt, daß beide Substanzen identisch sind.

3.3.5. Umsetzung des Chrom-Nitrilimins $\text{NEt}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ mit dem Carbonyl-Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_6] \text{PF}_6$

Aus der Reaktion von $\text{NEt}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ (49) mit $[\text{Re}(\text{CO})_6] \text{PF}_6$ (47) erhält man im Endeffekt (zweimal Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan) fast weiße Kristalle des Cycloadditionsprodukts 56. Wie die spätere Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums zeigt, muß Verbindung 56 eher eine dem Cycloadditionsprodukt des α -deprotonierten Isocyanessigsäureethylester-Liganden 48 analoge Struktur als die tautomere Form mit dem Rhenium-Carben (vergl. auch 3.3.3.) zugesprochen werden.

Die elementaranalytisch reine Verbindung besitzt im IR-Spektrum (Tab. 16) eine NH-Absorption bei 3290 cm^{-1} sowie die charakteristischen Bandenmuster beider $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmente. Das NH-Proton wird im ^1H -NMR-Spektrum jedoch nicht gefunden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich genau die sechs zu erwartenden

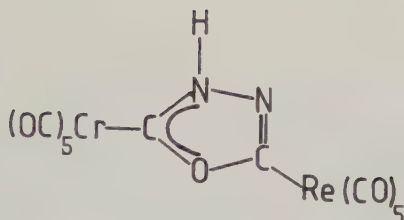


Abb. 22 : Strukturvorschlag für Pentacarbonyl [5-(pentacarbonylrhenium)1,3,4-oxdiazolin-2-yliden] chrom (56)

Signale (Tab. 17), von denen die der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Kohlenstoffatome (181.4 und 180.0 ppm) und des ans Rhenium gebundenen Heterocyclen-Kohlenstoffatoms nahezu identische chemische Verschiebungen mit 48 (vergl. Tab. 14) aufweisen. Das Carben-Kohlenstoffatom am Chrom (213.5 ppm) ist jedoch weniger zu tieferem Feld verschoben (6.6 ppm im Vergleich zu 48) als es für den Übergang vom Wolfram- zum Chrom-Komplex zu erwarten wäre⁶⁹). Da jedoch keine außergewöhnlichen Veränderungen innerhalb des Spektrums im Vergleich zu dem von 48 festzustellen sind, sollte die zu 48 analoge, in Abb. 22 vorgeschlagene Struktur favorisiert sein.

Im Massenspektrum werden neben dem Molekülion ($m/e = 588$) die stufenweise Abspaltung von sechs CO-Molekülen und -überlagert von anderen Fragmentierungen - auch die der restlichen vier CO-Liganden beobachtet (Tab. 18).

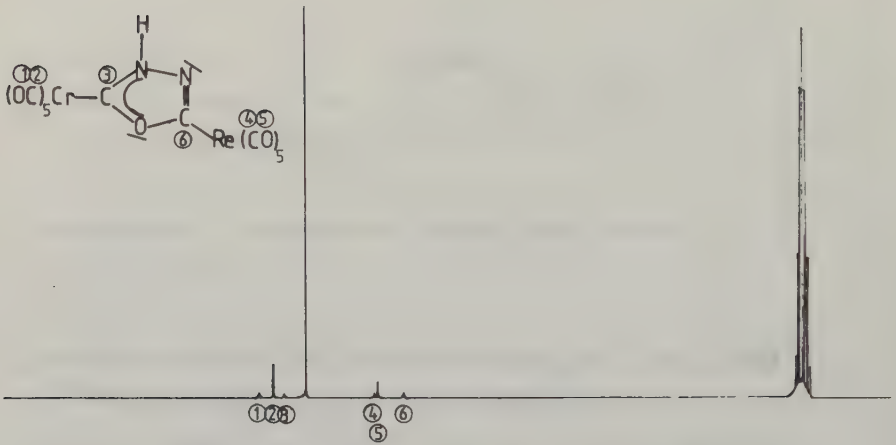


Abb. 23 : ^{13}C -NMR-Spektrum (Aceton-d_6) von 56

Tab. 16 : Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] der Triazolin-, Thidiazolin- und Oxazolin-verbrückten Heterodimetall-Komplexe 52, 54 und 56

Verbdg. (Phase)	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	sonstige
<u>52</u> (KBr) (CH_2Cl_2)	3420 s	2062 sch 1968 m 1960 sch 1910 sst	2112 st, 2052 st $\nu(\text{CN})$ 2125 st, 2056 st
<u>54</u> (KBr)	3240 ss	2105 m 2062 sch 2043 st 1988 sch 1978 sch 1903 sst	
<u>56</u> (KBr) (Aceton)	3290 s	2159 s 2090 m 2073 m 2058 st 2040 sch 2020 st 1973 st 1913 sst 2152 s 2065 st 1915 sst	

Tab. 17 : $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Daten (δ -Werte [ppm] ; int. Standard : Lösungsmittel; Meßtemperatur 30°; 90 MHz) der Triazolin- und Oxdiazolin-verbrückten Heterodimetall-Komplexe 52 und 56

Verbdg. (Lsgsmittel)	
<u>52</u> (CDCl ₃) (vergl. Abb. 20)	① 222.1 (CO_{trans}); ② 217.6 (CO_{cis}); ③ 190.4 ($\text{C}(\text{Cr}, \text{N}, \text{N})$); ④ 173.8 ($\text{C}(\text{Fe}, \text{N}, \text{N})$); ⑤ 142.1 ($\text{CN}$); ⑥ 130.2, ⑦ 129.1, ⑧ 128.3, ⑨ 127.3, ⑩ 125.7, ⑪ 125.5 (C_6H_5); ⑫ 83.6 (Zers. pr. ?); ⑬ 82.7 (C_5H_5)
<u>56</u> (Aceton-d ⁶) (vergl. Abb. 23)	① 222.2 ($\text{CrCO}_{\text{trans}}$); ② 217.5 ($\text{CrCO}_{\text{cis}}$); ③ 213.5 ($\text{C}(\text{Cr}, \text{N}, \text{O})$); ④ 181.4 ($\text{ReCO}_{\text{trans}}$); ⑤ 180.0 ($\text{ReCO}_{\text{cis}}$); ⑥ 170.7 ($\text{C}(\text{Re}, \text{N}, \text{O})$).

Tab. 18 : Massenspektren [70 eV] der Thidiazolin- und Oxdiazolin-Komplexe 51, 54 und 56

[(OC) ₅ CrCN(H)NC(SCH ₃) ₃]S] (<u>51</u>) [70°]			[(OC) ₅ CrCN(H)NC(Re(CO) ₅)O] (<u>56</u>) [150°]		
Fragment	m/e	Int. %	Fragment	m/e	Int. %
[M] ⁺	324	58	[M] ⁺	588	57
[M - CO] ⁺	296	8	[M - 3CO] ⁺	504	10
[M - 2CO] ⁺	268	26	[M - 4CO] ⁺	476	49
[M - 3CO] ⁺	240	32	[M - 5CO] ⁺	448	100
[M - 4CO] ⁺	212	91	[M - 6CO] ⁺	420	46
[M - 5CO] ⁺	184	100	[M - 7CO] ⁺	392	16
[M - Cr(CO) ₅] ⁺	132	100	[M - 8CO] ⁺ a)	364	33
			[M - 9CO] ⁺ a)	336	21
			[M - 10CO] ⁺ a)	308	27
[(OC) ₅ CrCN(H)NC(FeCp(CO) ₂)S] (<u>54</u>) [120°]					
Fragment	m/e	Int. %			
[M] ⁺	454	2			
[M - 3CO] ⁺ b)	370	1			
[M - 4CO] ⁺	342	2			
[M - 5CO] ⁺ b)	314	3			
[M - 6CO] ⁺	286	4			
[Cr(CO) ₆] ⁺	220	100			

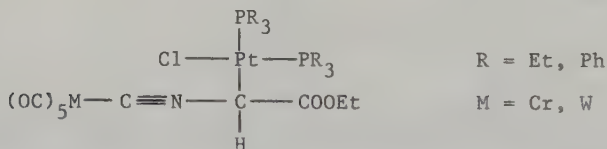
a) von nicht eindeutig zuordenbaren Fragmentierungen überlagert.

b) Spektrum enthält noch zwei nicht zuzuordnende Peaks bei m/e = 386 und m/e = 330

3.4. Metallierung α -CH-acider Isocyanid-Liganden

3.4.1. Einleitung

α -deprotonierte Metall-koordinierte Isocyanide besitzen neben ihren 1,3-dipolaren auch normale carbanionische Eigenschaften. Sie können jedoch nicht in Form ihrer einfachen M^+ -Salze ($M = K, Na, Li$) isoliert werden¹⁶⁾. Dagegen werden bei der Umsetzung des in situ erzeugten $[M(CNCHCOOEt)(CO)_5]$ ($M = Cr, W$) mit cis-Dichloro-bis(triorganylphosphan)-platin Produkte des Typs



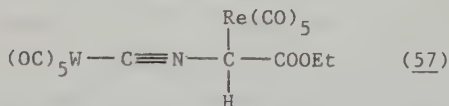
erhalten, von denen eine Variante ($M = W; R = Et$) röntgenographisch charakterisiert wurde¹⁷⁾.

Auch über eine Umsetzung mit $[MnBr(CO)_5]$ wird berichtet¹⁶⁾. Analogene Metallierungsreaktionen sollte sich auch Metall-koordiniertes Isodiazomethan unterwerfen lassen. Auch hier gelingt es nicht, das anionische Nitrilimin-Salz (NEt_3H als Gegenion)⁷⁵⁾ zu isolieren. Mit geeigneten Metall-Komplexen, wie sie z.B. bereits bei der Stabilisierung α -C-metallierter Isocyanide Verwendung fanden, sollten sich auch hier stabile Komplexe eines Metall-Nitrilimins fassen lassen.

3.4.2. Versuche zur Metallierung von $\text{Li} [\text{W}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$

Die α -Metallierung von $\text{Li} [\text{W}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$ (37) mit $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ führte stets zu nicht vollständig charakterisierbaren Produkten¹⁶⁾. Deshalb schien es ratsam, zur homologen Rhenium-Verbindung $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ überzugehen, da Rhenium besonders stabile Metall-C-Bindungen ausbildet.

Setzt man zu einer Lösung von 37 bei -78° äquimolare Mengen $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ zu, so kann man aus dem Rückstand der zur Trockne eingeeengten Reaktionslösung mit Ether eine gelbe amorphe Substanz isolieren. Das IR-Spektrum (Tab. 19) steht mit der erwarteten Verbindung 57 gut im Einklang.



Auch im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die markanten Signale (Tab. 20) Verbindung 57 zuordnen. Einige kleinere Signale deuten jedoch auf Verunreinigungen hin. Selbst nach mehrmaligem Umfällen und Trocknen am Hochvakuum ist die Verbindung nicht rein. Unterschiedliche Analysenwerte deuten auf ihre leichte Zersetzbarkeit hin. Jedoch kann massenspektroskopisch ($m/e = 763$ und Abspaltung von 10 CO-Liganden; vergl. Tab. 21) Struktur 57 untermauert werden.

Weitere Versuche mit den Chloro-Komplexen $[\text{MnCl}(\text{CO})_5]$ und $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ führten zu keinen wesentlich neuen Ergebnissen. Versuche zur Deprotonierung von 57 und anschließende Umsetzung mit einem zweiten Äquivalent $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, die zu einem doppelt metallierten α -C-Atom des Isocyanessigsäureethylester-Liganden führen sollten, verliefen ergebnislos.

Auch im Eisen-Komplex $[\text{FeCp}(\text{Cl})(\text{CO})_2]$ (46) sollte die nukleophile Substitution des Halogens durch ein Carbanion vom Typ 37 möglich sein. Bei der Umsetzung des α -deprotonierten Isocyanid-Komplexes 37 mit 46 erhält man eine dunkelrote Lösung, nach deren Aufarbeitung man durch fraktionierte Kristallisation aus Dichlormethan und langsam steigenden Mengen Hexan orange und zum Schluß violette Kristalle erhält.

Die analysenreine orange Verbindung wurde anhand ihrer IR- (2173 cm^{-1} [$\nu(\text{CN})$]; vergl. auch Tab. 19) und ^1H -NMR-Daten ($\underline{\text{CH}}$: 4.24 ppm; weitere Signale s. Tab. 20) als das gesuchte Metallierungsprodukt 58 identifiziert.

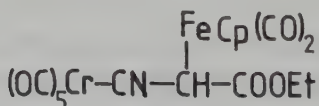


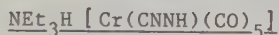
Abb. 24 : Strukturvorschlag für 58

58 wurde ferner durch das Massenspektrum ($m/e = 613 (\text{M}^+)$; Tab. 21) bestätigt.

Die bei Zusatz von viel Hexan gebildeten violetten Kristalle wurden IR-spektroskopisch als $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1) identifiziert.

Weitere Versuche nach Deprotonierung von 58 einen zweiten $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ -Rest an das α -Kohlenstoffatom anzulagern, endeten mit der Isolierung von 1 und Zersetzungsprodukten.

3.4.3 Versuche zur Metallierung des Chrom-Nitrilimins



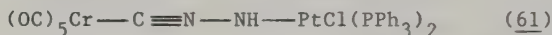
Wegen ihrer Ähnlichkeit zu den carbanionischen Zentren in α -CH-aciden Isocyanid-Komplexen sollte auch die durch Deprotonierung des Isodiazomethan-Liganden in $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNNH}_2]$ entstehende "Amidfunktion" von 49 metallierbar sein. Hierfür schienen die bereits an Isocyanessigsäureethylester-Komplexen erprobten Lewis-aciden Metall-Komplexe $[\text{FeCp}(\text{Cl})(\text{CO})_2]$ (46) und $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2 (\text{BF}_4)_2$ (59) geeignet zu sein.

Die IR-Daten (Tab. 19) identifizieren das bei der Reaktion des Eisen-Komplexes 46 mit dem Chrom-Nitrilimin 49 entstehende gelbe Pulver als das erwartete Metallierungsprodukt (60)



Weitere ^1H -NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen sollten den Strukturvorschlag für 60 bestätigen.

Ein analoges Produkt erhält man bei der Umsetzung des deprotonierten Isodiazomethan-Komplexes 49 mit dem Platin-Komplex 59. Das isolierte gelbe Pulver zeigt im IR-Spektrum (Tab. 19) die charakteristischen Absorptionsmuster des Pt- und $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments, sowie eine $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3420 cm^{-1} . Trotz einer zusätzlichen schwachen Bande bei 2125 cm^{-1} (?), die nach einmaligem Umfällen an Intensität weiter abnimmt, deuten die IR-Daten darauf hin, daß die Reaktion zu



geführt hat. Dafür sprechen auch ^1H -NMR- (Tab. 20) und Analysen-Daten der Verbindung. Mehrmaliges Umkristallisieren der Substanz aus Dichlormethan/Hexan führt jedoch zur Zersetzung.

Tab. 19 : Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] der Metallierungsprodukte 57, 58, 60 und 61
 α -H-acider Isocyanid-Liganden

Verbdg. (Phase)	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$		sonstige
(<u>57</u>) (KBr)	2180 s	2102 s 1920 sst	2082 m 2048 st	1718 m $\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$
(<u>58</u>) (KBr)	2173 m	2075 st 1980 st	2032 st 1920 sst	1713 m $\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$
(CH_2Cl_2)	2165 m	2078 st 1940 sst	2042 st 1990 st	1715 m
(<u>60</u>) (KBr)	2212 m	2125 m 1918 sst	2060 st 1985 sch	3380 ss $\nu(\text{NH})$
(<u>61</u>) (KBr)	2235 s	2060 m	1980 m 1926 sst	3420 s $\nu(\text{NH})$

Tab. 20 : ^1H -NMR-Daten (δ -Werte [ppm] ; int. Standard : Lösungsmittel; Meßtemperatur 40° ; 60 MHz) der Metallierungsprodukte 57, 58 und 61 α -H-acider Isocyanid-Liganden

Verbdg. (Lsgsmittel)	
(<u>57</u>) (CDCl_3)	$\text{CH} : 4.47 \text{ (s)} ; \text{CH}_2 : 4.36 \text{ (q)} ; \text{CH}_3 : 1.44 \text{ (t, 3H)} \text{ J } 7.2 \text{ Hz}$ $\text{-----überlagert : (3H)-----}$
(<u>58</u>) (CDCl_3)	$\text{C}_5\text{H}_5 : 4.90 \text{ (s, 5H)} ; \text{CH} : 4.24 \text{ (s)} ; \text{CH}_2 : 4.19 \text{ (q)} ;$ $\text{-----überlagert : (3H)-----}$ $\text{CH}_3 : 1.32 \text{ (t, 3H)} \text{ J } 7 \text{ Hz}$
(<u>61</u>) (CDCl_3)	$\text{NH} : 8.22 \text{ (br, 1H)} ; \text{C}_6\text{H}_5 : 7.20 \text{ (m, br, 30H)}$

Tab. 21 : Massenspektren [70 eV] der Metallierungsprodukte 57 und 58 des α -deprotonierten Isocyanessigsäureethylester-Liganden

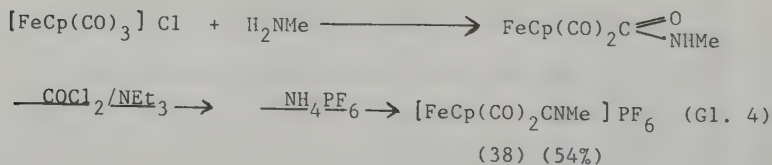
[(OC) ₅ WCNCH(Re(CO) ₅)COOEt] (<u>57</u>)		[(OC) ₅ WCNCH(FeCp(CO) ₂)COOEt] (<u>58</u>)	
Fragment	m/e Int. %	Fragment	m/e Int. %
[M] ⁺	762 32	[M] ⁺	613 89
[M - CO] ⁺	734 5	[M - CO] ⁺	585 2
[M - 2CO] ⁺	706 26	[M - 2CO] ⁺	557 38
[M - 3CO] ⁺	678 21	[M - COOEt] ⁺	540 4
[M - 4CO] ⁺	650 36	[M - 3CO] ⁺	529 18
[M - 5CO] ⁺	622 38	[M - 4CO] ⁺	501 42
[M - 6CO] ⁺	594 68	[M - 5CO] ⁺	473 100
[M - 7CO] ⁺	566 56	[M - 6CO] ⁺	445 91
[M - 8CO] ⁺	538 65	[M - 7CO] ⁺	417 94
[M - 9CO] ⁺	510 31		
[M - 10CO] ⁺	482 24		
[M - W(CO) ₅] ⁺	438 100		
[M - Re(CO) ₅] ⁺	436 92		

4. Isocyanidsynthesen am Metall

4.1. Einleitung und Problemstellung

Zur Darstellung von Isocyaniden am "schützenden Metall" sind heute mehrere Möglichkeiten bekannt⁷⁶⁻⁸³). Geht man von Metallcarbonylen bzw. Carbamoyl-Komplexen aus, so verläuft die Synthese unter Erhalt der Metall-C-Bindung über einen stufenweisen Aufbau der $C\equiv N(R)$ -Bindung bei gleichzeitiger Lösung der CO-Dreifachbindung bzw. Doppel-Bindung.

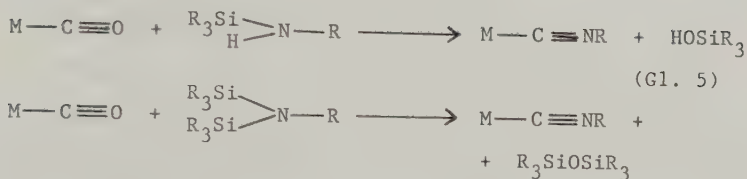
Nach der Carbamoylmethode⁸²⁾ kann so z.B. aus $[FeCp(CO)_3]Cl$ (45), Methylamin und Phosgen stufenweise der entsprechende Methylisocyanid-Komplex $[FeCp(CO)_2CNMe]$ Cl nach Gl. 4 dargestellt werden.



Dagegen reagiert $Fe(CO)_5$ in einer Eintopfreaktion mit primärem Amin und Phosgen nur in Ausbeuten kleiner 5%.

Um den Einsatz des äußerst giftigen Phosgens im zweiten Schritt zu vermeiden, scheint die Verwendung von Trimethylsilyl-haltigen Reagenzien angezeigt, die aufgrund der sehr stabilen Silicium-Sauerstoff-Bindung als Desoxygenierungs-

mittel fungieren können.



4.2. Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Bis(trimethylsilyl)methylamin

Bei der Umsetzung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_3] \text{Cl}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ (62) erhält man unter milden Bedingungen den Methylisocyanid-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CNMe}] \text{PF}_6$ (38).

Zur Klärung des Reaktionsverlaufs wurde die Reaktion IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. IR-Absorptionen bei 2008, 1953 $[\nu(\text{CO})]$ und 1610 cm^{-1} $[\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Carbamoyl}}]$ ¹³⁾ zeigen nach 30 Minuten (Raumtemperatur) die Entstehung einer Carbamoyl-Zwischenstufe an, die innerhalb von drei Tagen zum Isocyanid-Komplex weiterreagiert. Die Isolierung der vermute-

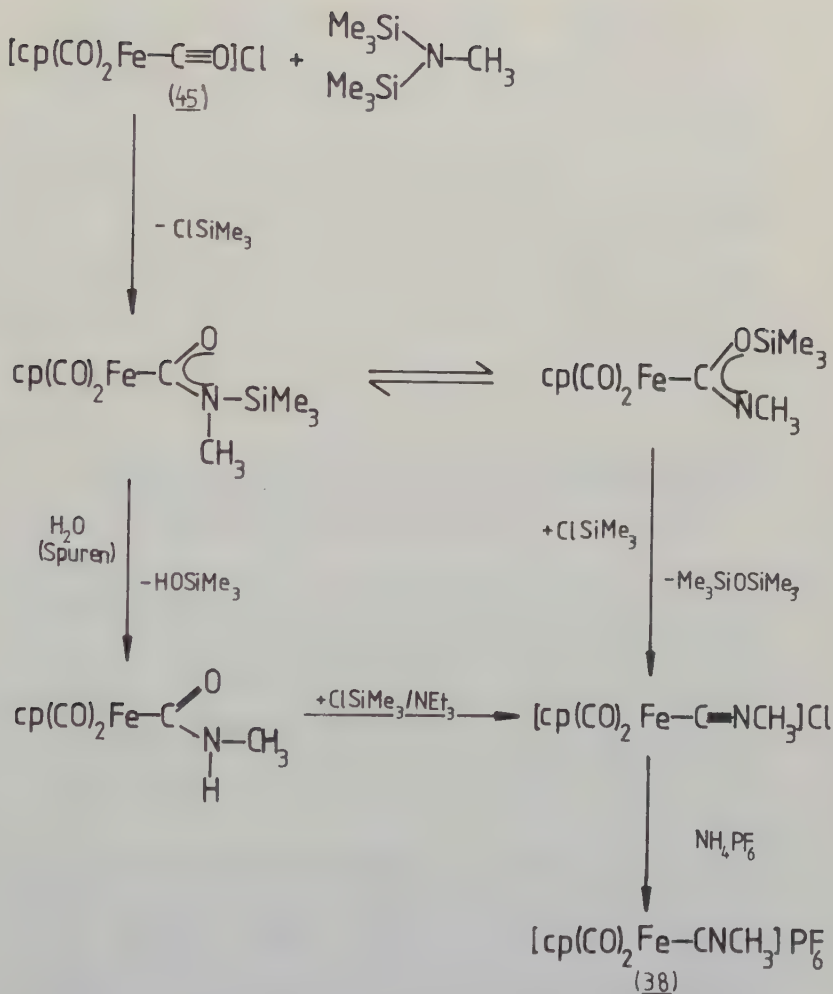
ten Zwischenstufe $\left[\text{FeCp}(\text{CO})_2 \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \text{N}-\text{Me} \\ \text{O} \end{array} \right]$ (63) durch Fällen mit Hexan gelingt jedoch nicht. Man erhält stattdessen, wie IR-spektroskopisch und elementaranalytisch nachgewiesen werden konnte, $[\text{FeCp}(\text{CO})_2 \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \text{HMe} \end{array}]$, das durch Spuren von Wasser aus der hydrolyseempfindlichen silylierten Verbindung 63 entstanden sein dürfte.

Die ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion in THF zeigt vier Minuten nach Zusammengeben der Reaktanden neben dem Signal der SiMe_3 -Gruppe der Ausgangsverbindung ($\delta = 0.22$ ppm) ein neues Signal bei 0.50 ppm. Nach zehn Minuten sind zwei weitere Signale bei 0.40 und 0.00 ppm zu beobachten, die nach 25 Minuten wieder verschwunden sind. Im Verlauf von 24 Stunden ist nur noch eine geringfügige Abnahme des Signals bei 0.50 ppm festzustellen. Das zuerst auftretende Signal bei 0.50 ppm kann der monosilylierten Zwischenstufe 63 zugeordnet werden. Unter den Bedingungen der Aufnahme ($+40^\circ$) besitzt Me_3SiCl (und das möglicherweise ebenfalls entstandene Tetramethylsilan (0.00 ppm) bereits einen relativ hohen Dampfdruck und wird deshalb zum größten Teil aus der Lösung entfernt, so daß die Weiterreaktion von 63 unterbleibt.

Reaktionsschema 10 wird weiterhin durch die Tatsache untermauert, daß die isolierbare Zwischenstufe $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NHMe} \end{smallmatrix}]$ mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin zum Isocyanid-Komplex 38 weiterreagiert.

Mit Reagens 62 gelang es auch, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 35% Ausbeute in $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNMe}]$ umzuwandeln.

Dabei bestätigt sich auch die von Angelici et al. festgestellte Korrelation zwischen der Aktivierung des CO-Liganden gegenüber Nukleophilen und seiner $\nu(\text{CO})$ -Frequenz⁸⁴⁻⁸⁶. So reagiert $[\text{FeCp}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ (45) (2125 und 2065 cm^{-1}) wesentlich schneller (drei Tage) als $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2020 und 1994 cm^{-1}) (acht Tage). $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1) (1955 und 1940 cm^{-1})



(Schema 10)

und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (1989 und 1957 cm^{-1}) waren dagegen nicht zur Reaktion zu bringen. $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (2105, 2068, 2035 und 2003 cm^{-1}) zersetzt sich in Gegenwart von 62 bei 60° zu einer grünen carbonylfreien Spezies.

Versuche zur Übertragung der Methode auf andere bissilylierte Amine schlugen bisher fehl. Bei der Umsetzung von 45 mit N-Bis(trimethylsilyl)acetamid $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}(\text{SiMe}_3)_2 \end{smallmatrix}$ konnte lediglich $[\text{FeCpCl}(\text{CO})_2]$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

4.3. Umsetzung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ mit monosilylierten Aminen und Amin/Trimethylchlorsilan/Triethylamin

Zur Erhöhung der nukleophilen Eigenschaften des Stickstoffatoms wurde N-Trimethylsilyl-phenylamin⁸⁷⁾ mit n-Butyllithium in das entsprechende Amid $\text{Li}[\text{NPh}(\text{SiMe}_3)]$ überführt. Eine Suspension des Amids in Hexan reagiert mit $[\text{FeCp}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ (45) nach Zugabe von wenig THF langsam ab. Als Hauptprodukt erhält man $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1) (38%) und ein gelbes Pulver (1%), das nach Austausch des Anions als $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3]\text{PF}_6$ (4) identifiziert wurde. Während 1 offenbar wieder infolge der Anwesenheit starker Basen aus 45 entsteht (vergl. auch Kap. 3.2.4.), beweist die Isolierung des Triisocyanid-Komplexes, daß die gewünschte Reaktion prinzipiell auch mehrfach am gleichen Metallzentrum ablaufen kann.

Desweiteren wurde versucht, in einer "Eintopfreaktion" mit primärem Amin und einem "Sauerstoffakzeptor" (z.B. Me_3SiCl) aus dem Metallcarbonyl den entsprechenden Isocyanid-Komplex zu gewinnen. Dazu wurde das System $[\text{FeCp}(\text{CO})_3] \text{Cl}(\underline{45})/ \text{Methylamin}/\text{Me}_3\text{SiCl}$ ausgewählt. Leitet man durch eine Suspension von 45 in Ether 30 Minuten lang Methylamin, filtriert vom entstandenen Methylammoniumchlorid ab und setzt zu der durch Einengen auf ein Drittel vom größten Teil des Amins befreiten Lösung des Carbamoyl-Komplexes Me_3SiCl im Überschuss zu, so erhält man den Monomethylisocyanid-Komplex 38 in 14% Ausbeute. Erfolgt der zweite Schritt in THF, so verringert sich die Ausbeute auf 7% und 1 entsteht als Nebenprodukt.

Tert.-Butylamin liefert nach analoger Reaktion in Ether den Komplex $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3] \text{PF}_6$ (14%). Führt man hier den zweiten Schritt - also die Umsetzung mit Me_3SiCl - in THF durch, erhält man quantitativ $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1). Aus der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Lithium-tert.-Butylamid/ Me_3SiCl in Hexan lassen sich keine identifizierbaren Produkte isolieren.

Mit 2,4 Dimethylanilin setzt sich 45 über Nacht glatt zu einer gelben Lösung des Carbamoyl-Komplexes in Ether um. Mit Me_3SiCl ergibt sich jedoch auch nach einer Woche noch keine Fällung eines kationischen, in Ether unlöslichen Isocyanid-Komplexes.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

5.1.1. Präparative Technik

Alle Versuche wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Schutzgas in Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturmethoden⁸⁸⁾ getrocknet und unter Schutzgas destilliert und aufbewahrt.

Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Wölm - 100 - 200 μm ; Fa. Merck 40 - 63 μm) wurde unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die Säulen wurden unter Lösungsmittel gefüllt.

5.1.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit einem IMR 16 bzw. IMR 25 Infrarot Spektralphotometer der Fa. Zeiss aufgenommen. Für Lösungsmittel-Spektren Küvetten mit KBr-Fenstern Verwendung. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten INM PMX 60 bzw. FX 90Q Spektrometer der Fa. Jeol vermessen. Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit dem FX 90Q Spektrometer der Fa. Jeol. Zur Vermessung von Massenspektren wurde das Varian MAT 212 Massenspektrometer verwendet.

5.1.3. Ausgangsverbindungen

Die eingesetzten Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Literaturangaben dargestellt :

$[\text{FeCp}(\text{CNR}_3)] \text{ X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{11}$)⁶²⁾,
 $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ ⁸⁹⁾, $\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ ⁶⁰⁾, $\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ ²⁶⁾, $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ²⁶⁾,
 $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ ²⁶⁾, $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ^{90,91)}, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ ⁹²⁾,
 $[\text{Mo}(\text{ddpe})_2(\text{N}_2)_2]$ ⁹³⁾, $(\text{NMe}_4)_2 [\text{CrS}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_3]$ ³⁰⁾, $[\text{PdCl}(\text{dpm})]_2$ ⁹⁴⁾,
 $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$ ⁹⁵⁾, $\text{NEt}_4 [\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]$ ⁹⁶⁾, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2$
 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ ⁹⁷⁾, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}]$ ⁵⁹⁾, $[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}]$ ⁵⁹⁾,
 $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CS}] \text{ PF}_6$ ^{98,99)}, $[\text{Re}(\text{CO})_6] \text{ PF}_6$ ¹⁰⁰⁾, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNNH}_2]$ ²⁵⁾,
 $[\text{FeCp}(\text{Cl})(\text{CO})_2]$ ¹⁰¹⁾, $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2 (\text{BF}_4)_2$ ¹⁰²⁾,
 $[\text{FeCp}(\text{CO})_3] \text{ Cl}$ ¹⁰³⁾, $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}$ ⁸⁷⁾.

$\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ sind käufliche Reagenzien der Fa. Merck.

5.2. Synthesen der Isocyanid-verbrückten Komplexe

5.2.1. Darstellung von $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_2]_2$ (5)

0.53 g (1.14 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3] \text{ Cl}$ (4) werden in 20 ml THF suspendiert. Man gibt 5 Spatelspitzen Zinkstaub zu und läßt über Nacht rühren. Die entstandene tiefviolette Lösung wird vom überschüssigen Zink durch Filtration über Cellulose befreit. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit CH_2Cl_2

aufgenommen und an Kieselgel (40 - 63 μ m; 40 x 3 cm; CH₂Cl₂/THF 100 : 1) chromatographiert. Die Hauptfraktion enthält 5, das nach Einengen auf 10 ml Lösungsvolumen durch Überschichten mit Hexan in Form tiefvioletter Kristalle gewonnen wird.

Ausbeute : 0.1 g (28 % d.Th.)

5.2.2. Darstellung von [FeCp(CNC₆H₄-o-CH₃)₃]₂ (9)

0.77 g (1.5 mmol) [FeCp(CNC₆H₄-o-CH₃)₃] Cl werden in 30 ml THF suspendiert. Reduktion und Aufarbeitung erfolgen wie unter 5.2.1.. Überschichten mit Hexan fällt ein tiefrotes Öl.

Ausbeute : 0.3 g (56 % d. Th.)

5.2.3. Darstellung von [FeCp(CNMe)₃]₂ (7)

0.36 g (1.29 mmol) [FeCp(CNMe)₃] Cl werden in 20 ml THF suspendiert. Nach Kühlen im Eisbad werden 2 Spatelspitzen Na-Sand zugegeben und man läßt über Nacht rühren. Dann wird von überschüssigem Na-Sand abfiltriert und das rotviolette Filtrat auf 10 ml eingengt. Beim Mischen mit 30 ml n-Heptan entstehen geringe Mengen eines braunen Niederschlags, von dem über Filtercellulose abfiltriert wird. Das verblei-

bende rotviolette Filtrat engt man um 10 ml ein und kühlt zur Fällung auf -25° . 7 fällt in Form eines dunkelvioletten Pulvers aus.

Ausbeute : 0.05 g (20 % d. Th.)

5.2.4. Darstellung von $[\text{FeCp}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2]_2$ (11)

0.8 g (1.35 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_3] \text{PF}_6$ werden in 30 ml THF unter Erwärmen auf 40° mit 3 Spatelspitzen Na-Sand reduziert. Nach 3 Stunden wird das überschüssige Natrium abgetrennt und aus dem Filtrat wie unter 5.2.3. ein rotviolett Pulver gewonnen.

Ausbeute : 0.25 g (27 % d. Th.)

5.2.5. Darstellung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCMe}]$ (12)

Bei der Bestrahlung von 3.5 g (10 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ in 350 ml Acetonitril mit einer UV-Lampe stellt man im Verlauf von 24 Stunden einen allmählichen Farbumschlag der roten Lösung nach Dunkelgrün fest. Dabei entstehende geringe Mengen brauner Zersetzungsprodukte wurden vor Verwendung der Lösung nicht abgetrennt.

5.2.6. Darstellung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNCH}_2\text{COOEt}]$ (15)

Zu der unter 5.2.5 erhaltenen dunkelgrünen Lösung des Acetonitril-Komplexes 12 werden bei Raumtemperatur 1.13 g (10 mmol) $\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ rasch zugegeben. Im Verlauf einer Stunde beobachtet man einen Farbumschlag zurück nach Rotviolett. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingeeengt und mit 2 x 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden an Kieselgel (100 - 200 μm ; 3.5 x 30 cm) chromatographiert. CH_2Cl_2 eluiert 0.94 g 1; mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (30 : 1) erhält man 15, das nach Einengen des Eluats auf 15 ml und Überschichten mit Hexan bei -25° in Form rotvioletter Kristalle ausfällt.

Ausbeute : 2.05 g (65 % bezogen auf tatsächlich verbrauchtes 1)

5.2.7. Darstellung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-Me}]$ (16)

Zu einer wie unter 5.2.5. dargestellten Lösung von 12 aus 10 mmol 1 werden 1.95 (10 mmol) $\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-Me}$ gegeben. Nach 30 Minuten wird die rote Lösung zur Trockne eingeeengt. Die Chromatographie (Kieselgel 100 - 200 μm ; 5.5 x 25 cm) des CH_2Cl_2 -Extrakts liefert mit CH_2Cl_2 als Laufmittel 0.48 g 1 und mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (30 : 1) Verbindung 16, die nach Einengen auf 15 ml mit Hexan als rotviolette Kristalle ausgefällt werden kann.

Ausbeute : 1.68 g (37 % bezogen auf tatsächlich verbrauchtes 1)

5.2.8. Darstellung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{OCHO}]$ (17)

und $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{OH}]$ (18)

Zur Lösung des aus 10 mmol 1 dargestellten Acetonitril-Komplexes 12 (s. 5.2.5.) werden 1.13 g (10 mmol) " $\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ " gegeben und nach 1 Stunde das Lösungsmittel entfernt. Der CH_2Cl_2 -Extrakt des Rückstandes ergibt nach chromatographischer Trennung (Kieselgel 40 - 63 μm ; 3.5 x 20 cm) 3 Fraktionen. Die erste Fraktion (CH_2Cl_2) enthält 0.5 g 1, die zweite ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ 10 : 1) 17 und die dritte ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ 1 : 1) Verbindung 18. Produkt 17 wird nach Abziehen des Lösungsmittels aus CH_2Cl_2 /Hexan in Form roter Kristalle, 18 auf gleichem Wege als rotviolett Pulver gewonnen.

Ausbeute : 0.39 g 17 (10 %)

1.00 g 18 (27 %)

(beide %-Werte bezogen auf tatsächlich verbrauchtes 1)

5.2.9. Darstellung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ (19)

Zu der aus 10 mmol 1 gemäß 5.2.5. dargestellten Lösung von 12 gibt man 0.71 g (10 mmol) $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und läßt 2 Stunden rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und der Extrakt an Kieselgel (100 - 200 μm ; 3.5 x 30 cm; -30°) chromatographiert. CH_2Cl_2 eluiert 0.55 g 1, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (50 : 1) liefert wenig eines roten nicht identifi-

Tab. 22 : Analysenwerte und Schmelzpunkte der Isocyanid-verbrückten Komplexe aus Kap. 5.2.

Verbdg.	Summenformel	Mol.-Gew.	ber. (gef.) %C	ber. (gef.) %H	ber. (gef.) %N	Schm.p. [°]
(5)	$C_{38}H_{30}Fe_2N_4$	654.42	69.75 (69.49)	4.62 (4.73)	8.56 (8.43)	139
(9)	$C_{42}H_{38}Fe_2N_4$	710.49	71.00 (69.36) (65.79)	5.39 (6.22) (5.50)	7.89 (6.90) (7.22)	-
(7)	$C_{18}H_{22}Fe_2N_4$	406.10	53.24 (52.19)	5.46 (5.47)	13.80 (11.42)	103
(11)	$C_{38}H_{54}Fe_2N_4$	678.09	67.26 (64.57)	8.02 (8.83)	8.26 (7.25)	-
(15)	$C_{18}H_{17}Fe_2NO_5$	439.04	49.24 (49.15)	3.90 (3.49)	3.19 (2.99)	119
(16)	$C_{22}H_{19}Fe_2NO_5S$	521.16	50.70 (50.90)	3.67 (3.20)	2.69 (2.71)	168 (Zers.)
(17)	$C_{20}H_{21}Fe_2NO_5$	467.09	51.43 (50.78)	4.53 (4.49)	3.00 (2.92)	95
(18)	$C_{19}H_{21}Fe_2NO_4$	439.08	51.79 (52.29)	4.82 (5.04)	3.19 (3.03)	88
(19)	$C_{16}H_{15}Fe_2NO_4$	382.99	48.41 (47.90)	3.81 (3.85)	3.53 (3.08)	138
(21)	$C_{19}H_{22}BF_4Fe_2NO_4$	512.86	42.16 (42.26)	3.93 (4.47)	2.73 (2.17)	101 (Zers.)

zierbaren Produkts und mit THF erhält man schließlich 19, das aus CH_2Cl_2 /Hexan als rotes Pulver ausfällt.

Ausbeute : 1.18 g (35 % bezogen auf tatsächlich verbrauchtes 1)

5.2.10. Umsetzung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{OH}]$ (18) mit HBF_4

0.4 g (0.9 mmol) $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{OH}]$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und 0.08 g HBF_4 (0.13 ml einer 54 %igen Etherlösung) in 40 ml Ether langsam zugetropft. Es tritt sofort Fällung eines roten Produktes (21) auf, das abfiltriert und mit Ether gewaschen wird. Das Rohprodukt wird aus Aceton/Ether umgefällt. Man erhält 21 als rotes Pulver.

Ausbeute : 0.39 g (85 % d. Th.)

5.3. Synthesen von Carbin-verbrückten Komplexen

5.3.1. Darstellung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}]$ (23)

0.66 g (3 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 125 ml THF über Nacht mit einer UV-Lampe bestrahlt. Zu der Lösung des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ - Komplexes gibt man 0.35 g (3 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (22) und rührt 15 Minuten bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmit-

tels wird zunächst von überschüssigem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Isocyanid absublimiert (0.5 Torr; 40°). Anschließend sublimiert 23 (10^{-3} Torr; 80°) als schwach gelbes Öl.

Ausbeute : 0.45 g (48 % d. Th.)

5.3.2. Darstellung von $[\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}]$ (24)

Zu einer aus 1.02 g (5 mmol) $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ in 125 ml THF durch Bestrahlung über Nacht dargestellten roten Lösung von $[\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{THF}]$ gibt man 0.58 g (5 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ und läßt über Nacht rühren. Die entstandene gelbe Lösung wird vollständig eingengt, mehrere Stunden mit 100 ml Hexan extrahiert und der Extrakt von wenig braunen Zersetzungsprodukten filtriert. Einengen der Hexan-Lösung zur Trockne liefert ein gelbes Öl, das in 5 ml Methanol aufgenommen wird. Bei -78° erhält man die gelbe, teilweise kristalline Verbindung 24, die bei Temperaturen über $+5^\circ$ klebrig wird und bei 20° schmilzt.

Ausbeute : 0.25 g (17 % d. Th.)

5.3.3. Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$

0.37 g (0.5 mmol) $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ werden in 20 ml

CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.06 g (0.5 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ tropfenweise versetzt, wobei sich die fahlgelbe Lösung spontan orange färbt. Man filtriert von wenig weißem Niederschlag ab, engt auf 10 ml ein und fällt durch Übersichten mit Ether oranges kristallines 25.

Ausbeute : 0.1 g (35 % d. Th.)

5.3.4. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)_2]$ mit $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$

Zu einer Lösung von 0.47 g (0.5 mmol) $[\text{Mo}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)_2]$ in 45 ml THF gibt man 0.12 g (1 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ und rührt über Nacht. Die rotorange Lösung wird filtriert und zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wird aus Aceton/Ether umgefällt.

Ausbeute : 30 mg $[\text{Mo}(\text{dppe})\{\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}\}_2\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}\}\text{Cl}_2]$
(6 % d. Th.)

Elementaranalyse :	% C	% H	% N
ber. : $[\text{Mo}(\text{dppe})_2\{\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}\}_2]$	66.02	5.72	2.48
$[\text{Mo}(\text{dppe})\{\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}\}_2\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}\}\text{Cl}_2]$	57.27	5.85	5.81
gef. :	50.26	5.78	5.41
	57.29	6.24	3.73

5.3.5. Umsetzung von $(\text{NMe}_4)_2 [\text{CrS}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_3]$ mit $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$

Eine Lösung von 0.55 g (1.3 mmol) $(\text{NMe}_4)_2 [\text{CrS}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_3]$ in 50 ml Acetonitril wird mit 0.15 ml (1.3 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ versetzt. Die rote Lösung färbt sich über Nacht gelb. Man zieht zur Trockne ab, nimmt mit THF auf und filtriert. Aus dem gelben Filtrat wird mit Ether ein gelbes Rohprodukt gewonnen, das aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ umgefällt wird (28).

Ausbeute : 0.25 g (41 % d. Th.)

5.3.6. Darstellung von $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\overline{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}] \text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{PF}_6$)

1.06 g (3mmol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1) werden in 125 ml Acetonitril wie unter 5.2.5. bestrahlt. Zu der grünen Lösung des Acetonitril-Komplexes 12 werden 0.35 g (3 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ zugefügt und 2 Stunden gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel vollständig ab und extrahiert mit 4 x 50 ml Ether überschüssiges 1. Den verbleibenden Rückstand nimmt man mit Methanol auf, filtriert und erhält nach Zugabe von wenig Aceton durch Überschichten mit Ether rote Kristalle von 29.

Ausbeute : 0.18 g (14 % d. Th.)

Zur Darstellung des PF_6 -Salzes wird der Rückstand der zur Trockne abgezogenen Reaktionslösung mit Wasser aufgenommen und in eine wässrige NH_4PF_6 -Lösung filtriert. Das daraus ausfallende Salz wird abfiltriert und nach Trocknen am Vakuum fällt man aus Aceton/Ether rote Kristalle von 30.

Ausbeute : 0.22 g (14 % d. Th.)

5.3.7. Darstellung von $[\{\text{PdCl}(\text{dpm})\}_2 \text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2] \text{X}$ (X=Cl, PF_6)

Zu einer Suspension von 0.7 g (0.67 mmol) $[\text{PdCl}(\text{dpm})]_2$ in 60 ml CH_2Cl_2 werden 0.08 g (0.67 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene klare gelbe Lösung wird auf ca. 40 ml eingeeengt und unter Rühren mit 100 ml Ether versetzt. Der ausfallende käsige-weiße Feststoff wird abfiltriert und 31 aus der gelben Mutterlauge bei -78° als ein schwach gelbes Pulver gefällt.

Ausbeute : 0.25 g (32 % d. Th.)

0.93 g (0.87 mmol) $[\text{PdCl}(\text{dpm})]_2$ werden wie oben mit 0.1 g (0.87 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingeeengt und mit 200 ml Aceton wieder aufgenommen. Nach Filtration setzt man unter Rühren 0.15 g (0.9 mmol) NH_4PF_6 in 100 ml Aceton zu. Der entstehende milchig-weiße Niederschlag wird über wenig Filtercellulose

abfiltriert und die nach der Filtration beginnende Kristallisation des schwach gelben Acetonaddukts von 32 durch Zugabe von 200 ml Ether vervollständigt.

Ausbeute : 0.36 g (31 % d. Th.)

5.3.8. Darstellung von $[\text{MoCp}(\text{CO})_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}]_2$ (33)

0.9 g (2.0 mmol) $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung auf -30° gekühlt. Dann tropft man 0.23 g (2.0 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ in 10 ml CH_2Cl_2 zu und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Danach zieht man das Lösungsmittel vollständig ab und extrahiert den Rückstand mit 2 x 50 ml Ether. Die vereinigten Etherextrakte werden auf -78° gekühlt. Dabei fallen dunkel-rotviolette Kristalle von 33 aus.

Ausbeute : 0.28 g (21 % d. Th.)

5.3.9. Darstellung von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\}_2]$ (34)

a) 2.32 g (3.8 mmol) $\text{NET}_4 [\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]$ werden in 150 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren mit 0.45 g (4.0 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht zum Rückfluß erhitzt und dann auf die Hälfte

Tab. 23 : Analysenwerte und Schmelzpunkte der Carbin-verbrückten Komplexe aus 5.3.

Verbdg.	Summenformel	Mol.-Gew.	ber. (gef.) %C	ber. (gef.) %H	ber. (gef.) %N	Schm.p. [°]
(23)	$C_{10}H_8ClCrNO_5$	309.63	38.79 (39.05)	2.60 (2.57)	4.52 (4.49)	15
(24)	$C_{10}H_{13}ClMnNO_2$	293.64	49.09 (49.36)	4.46 (4.38)	4.77 (4.51)	20
(25)	$C_{46}H_{46}Cl_{12}N_2P_2Pt_2$	1149.94	48.05 (46.36) (47.00)	4.03 (3.95) (4.43)	2.44 (2.88) (3.05)	76
(28)	$C_{20}H_{20}CrN_2O_4S_2$	468.52	51.27 (52.06)	4.30 (5.28)	5.98 (6.39)	-
(29)	$C_{18}H_{18}ClFe_2NO_3$	443.50	48.75 (47.91)	4.09 (4.42)	3.16 (2.99)	202
(30)	$C_{18}H_{18}F_6Fe_2NO_3P$	553.01	39.10 (39.82)	3.28 (3.50)	2.53 (2.41)	287 (Zers.)
(31)	$C_{55}H_{52}Cl_3NP_4Pd_2$	1170.08	56.46 (56.47)	4.48 (4.44)	1.20 (1.10)	247 (Zers.)
(32) x Aceton	$C_{58}H_{58}Cl_2F_6NO$ P_5Pd_2	1337.67	52.08 (52.84)	4.37 (4.64)	1.05 (1.13)	285 (Zers.)
(33)	$C_{24}H_{26}Cl_2Mo_2N_2O_4$	669.27	43.07 (43.71)	3.92 (3.76)	4.18 (3.65)	112
(34)a) b)	$C_{19}H_{16}Fe_3N_2O_9$	583.89	39.08 (37.79) (38.66)	2.76 (2.75) (3.09)	4.80 (4.61) (4.90)	184 (Zers.)

eingeeengt. Durch Zugabe von 80 ml Hexan wird die Fällung von weißem NEt_4Cl vervollständigt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne abgezogen und mit CH_2Cl_2 wieder aufgenommen. Die Chromatographie an Kieselgel (100 - 200 μm ; 5 x 45 cm; CH_2Cl_2) liefert eine tiefviolette Hauptfraktion, aus der nach Verringerung des Lösungsvolumens auf 20 ml und Versetzen mit 100 ml Hexan bei -78° dunkelrote Kristalle von 34 isoliert werden können.

Ausbeute : 0.15 g (11 % d. Th.)

b) 1.35 g (0.87 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ werden in 90 ml CH_2Cl_2 gelöst und 0.2 g (1.75 mmol) $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ zugegeben. Die Lösung beginnt nach kurzer Zeit zu gasen und es fällt eine milchig-weiße Festsubstanz aus. Nach 3 Stunden reduziert man das Volumen auf 50 ml und setzt 30 ml Hexan zu, um die Abscheidung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$ zu vervollständigen. Anschließend filtriert man, engt zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit CH_2Cl_2 auf. Die Chromatographie an Kieselgel (100 - 200 μm ; 5 x 50 cm; CH_2Cl_2) eluiert eine rotviolette Hauptfraktion, die auf ca 3 ml eingeeengt wird. Nach Zugabe von 100 ml Hexan erhält man bei -78° rotviolette Kristalle von 34.

Ausbeute : 0.12 g (24 % d. Th.)

5.4. Synthesen von Heterocyclen-verbrückten Komplexen

5.4.1. Darstellung von $[M(CNCHCOOEt)(CO)_5]^-$ (M=Cr: 36; M=W: 37)

Zu einer Lösung von $[M(CO)_5CNCH_2COOEt]$ (M = Cr, W) in 30 ml THF gibt man bei -78° eine äquimolare Menge n-Butyllithium (15 %ige Lösung in Hexan) tropfenweise zu. Nach 30 Minuten ist die Reaktion beendet und die Lösung kann für die entsprechenden Umsetzungen verwendet werden.

5.4.2. Darstellung von $[(OC)_5Cr \overline{CN(H)C(COOEt)C(FeCp(CNPh)_2)NPh}]$

41

Zu einer aus 0.73 g (2.4 mmol) $[Cr(CO)_5CNCH_2COOEt]$ gemäß 5.4.1. dargestellten Lösung von 36 gibt man bei -78° 1.11 g (2.4 mmol) $[FeCp(CNPh)_3]Cl$ und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Unter Auflösung des kationischen Eisen-Komplexes entsteht eine gelbe Lösung aus der weißes $LiCl$ ausfällt. Man engt zur Trockne ein, extrahiert mit 3 x 20 ml Ether, filtriert die Etherextrakte über Filtercellulose und zieht vom Filtrat erneut das Lösungsmittel vollständig ab. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan ergibt ein gelbes Pulver; aus Methanol erhält man bei -78° dunkelgelbe Kristalle von 41.

Ausbeute : 0.5 g (29 % d. Th.)

5.4.3. Darstellung von $[(OC)_5W \overline{CN(H)C(COOEt)C(FeCp(CNPh)_2)N(Ph)}]$
(42)

0.62 g (1.4 mmol) $[W(CO)_5CNCH_2COOEt]$ werden wie unter 5.4.1. deprotoniert und die so erhaltene Lösung mit 0.66 g (1.4 mmol) $[FeCp(CNPh)_3] Cl$ versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur engt man zur Trockne ein, extrahiert mit 3 x 20 ml Ether, filtriert und zieht das Lösungsmittel erneut vollständig ab. Der Rückstand wird aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert. Dabei erhält man gelborange Kristalle, die noch 1 mol Dichlormethan enthalten. Durch 3tägiges Trocknen am Hochvakuum kann 42 unter Zerfall der Kristalle rein erhalten werden.

Ausbeute : 0.78 g (64 % d. Th.)

5.4.4. Darstellung von $[(OC)_5W \overline{CN(H)C(COOEt)C(FeCp(CO)_2)S}]$
(44)

Die 1.86 mmol des deprotonierten Komplexes 37 enthaltende Lösung (s. 5.4.1.) wird mit 0.68 g (1.86 mmol) $[FeCp(CO)_2CS]$ PF_6 versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die entstandene braune Lösung wird wie unter 5.4.3. aufgearbeitet. Aus CH_2Cl_2 mit wenig Hexan erhält man kristallines braunes 44.

Ausbeute : 0.56 g (46 % d. Th.)

5.4.5. Darstellung von $[(OC)_5W \overline{CN(H)C(COOEt)C(Re(CO)_5)O}]$ (48)

Zu der aus 0.27 g (0.62 mmol) $[W(CO)_5CNCH_2COOEt]$ dargestellten Lösung (s. 5.4.1.) von 37 werden 0.31 g (0.62 mmol) $[Re(CO)_6]PF_6$ gegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Die entstandene fahlgelbe Lösung wird wie unter 5.4.3. aufgearbeitet. Zweimaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan liefert weiße Nadeln von 48.

Ausbeute : 0.16 g (33 % d. Th.)

5.4.6. Darstellung von $NEt_3H [Cr(CNNH)(CO)_5]$ (49)

Eine Lösung von 0.24 g (1 mmol) $[Cr(CO)_5CNNH_2]$ in 40 ml THF wird im Eisbad mit der vierfachen molaren Menge NEt_3 versetzt und 15 Minuten gerührt. Die so erhaltene Lösung kann direkt zu den entsprechenden Reaktionen eingesetzt werden.

5.4.7. Umsetzung von $NEt_3H [Cr(CNNH)(CO)_5]$ (49) mit Schwefelkohlenstoff und Methyljodid

Zu der nach 5.4.6. dargestellten Lösung von 49 gibt man 80 mg (1.1 mmol) CS_2 und rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von 60 ml Hexan fällt man ein gelbes amorphes Produkt, das nach Abtrennung mit 2 x 10 ml Hexan

gewaschen wird. Nach kurzer Trocknung wird es in 20 ml Ether suspendiert, auf -78° gekühlt und mit 0.32 g (2 mmol) CH_3I versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die entstandene gelbe Lösung einen weißen Niederschlag ($\text{NEt}_3\text{H I}$), von dem abfiltriert wird. Nach Einengen des Filtrats zur Trockne wird aus CH_2Cl_2 /Hexan umgefällt. Man erhält 51 als gelbes Pulver.

5.4.8. Darstellung von $[(\text{OC})_5\text{Cr} \overline{\text{CN}(\text{H})\text{NC}(\text{FeCp}(\text{CNPh})_2)\text{N}(\text{Ph})}]$ (52)

Die unter 5.4.6. erhaltene Lösung von 44 wird auf -78° gekühlt und dann mit 0.47 g (1 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3] \text{Cl}$ versetzt. Rühren bei Raumtemperatur über Nacht ergibt nur eine unvollständige Auflösung des Triisocyanideisen-Komplexes. Man filtriert und engt das Filtrat vollständig ein. Diesen Rückstand extrahiert man mit 3 x 30 ml Ether, zieht die vereinigten Etherextrakte zur Trockne ab und nimmt mit 25 ml CH_2Cl_2 auf. Filtration über Kieselgel (3.5 x 10 cm) ergibt nach Auswaschen mit 2 x 50 ml CH_2Cl_2 eine grüngelbe Lösung, aus der man die gelbbraune Substanz 53 erhält. Auswaschen der Säule mit CH_2Cl_2 /THF (1 : 1) liefert eine gelbbraune Lösung aus der beim Abziehen des Lösungsmittels das goldgelbe kristalline 52 ausfällt.

Ausbeute : 0.12 g (18 % d. Th.)

5.4.9. Darstellung von $[(OC)_5Cr \overline{CN(H)NC(FeCp(CO)_2)S}]$ (54)

Zu einer nach 5.4.6. aus 1.5 mmol $[Cr(CO)_5C_5H_5]$ dargestellten Lösung des Chrom-Nitrilimins 49 gibt man im Eisbad 0.54 g (1.5 mmol) $[FeCp(CO)_2CS]PF_6$ und läßt auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Lösung braun färbt. Nach 2 Stunden zieht man das Lösungsmittel ab und arbeitet wie unter 5.4.8. auf. Die mit CH_2Cl_2 herabgewaschene Verbindung 55 fällt als dunkelbraunes Pulver an. Mit CH_2Cl_2/THF (1 : 2) eluiert man 54 als schwarzbraunes Pulver.

Ausbeute : 0.1 g (15 % d. Th.)

5.4.10. Darstellung von $[(OC)_5Cr \overline{CN(H)NC(Re(CO)_5)O}]$ (56)

Versetzt man die nach 5.4.6. dargestellte Lösung von 49 bei -30° mit 0.48 g (1 mmol) $[Re(CO)_6]PF_6$ und läßt auf Raumtemperatur erwärmen, so erhält man eine schwach gelbe Lösung, die zur Trockne eingedampft wird. Den Rückstand extrahiert man mit 3 x 20 ml Ether und engt die vereinigten Extrakte erneut zur Trockne ein. Zweimaliges Umkristallisieren aus $CH_2Cl_2/Hexan$ liefert hellbeige Nadeln von 56.

Ausbeute : 0.13 g (22 % d. Th.)

5.4.11. Umsetzung von $\text{Li} [\text{W}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$ (37) mit $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

Zu einer aus 0.31 g (0.71 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}]$ nach 5.4.1. dargestellten Lösung von 37 gibt man 0.29 g (0.7 mmol) $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 3 x 20 ml Ether extrahiert. Aus der orangefarbenen Etherlösung fällt man durch Zugabe von Hexan 57 als gelbes Pulver.

Ausbeute : 0.36 g (67 % d. Th.)

5.4.12. Darstellung von $[(\text{OC})_5\text{W} \text{CNCH}(\text{FeCp}(\text{CO})_2)\text{COOEt}]$ (58)

Versetzt man eine 0.71 mmol 37 enthaltende Lösung (vergl. 5.4.1.) mit 0.15 g (0.7 mmol) $[\text{FeCpCl}(\text{CO})_2]$ und läßt auf Raumtemperatur erwärmen, so erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels einen roten Rückstand. Dieser ergibt bei Extraktion mit Ether (3 x 20 ml) eine orangerote Lösung, die erneut zur Trockne eingeeengt wird. Versetzt man eine CH_2Cl_2 -Lösung des Rohprodukts mit der gleichen Menge Hexan so fällt 58 bei -25° als orangefarbene Kristalle. Zugabe von mehr Hexan führt zur Abscheidung von tiefrotem $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (1).

Ausbeute : 0.13 g (31 % d. Th.)

Tab. 24 : Analysenwerte und Schmelzpunkte von Heterocyclen-verbrückten Komplexen aus 5.4.

Verbdg.	Summenformel	Mol.-Gew.	ber.(gef.) %C	ber.(gef.) %H	ber.(gef.) %N	Schm.p. [°]
(41)	$C_{36}H_{26}CrFeN_4O_7$	734.48	58.87 (58.86)	3.57 (3.59)	7.63 (7.65)	149 (Zers.)
(42)	$C_{36}H_{26}FeN_4O_7W$	866.33	49.91 (49.64)	3.03 (3.09)	6.47 (6.28)	96
(42xCH ₂ Cl ₂)	$C_{37}H_{28}Cl_2FeN_4O_7W$	951.26	46.72 (47.85)	2.76 (3.07)	5.89 (5.49)	-
(44)	$C_{18}H_{11}FeNO_9SW$	656.69	32.92 (32.80)	1.69 (1.59)	2.13 (1.88)	93
(48)	$C_{16}H_6NO_{13}ReW$	790.28	24.32 (24.42)	0.77 (0.93)	1.77 (2.01)	164 (Zers.)
(52)	$C_{33}H_{21}CrFeN_5O_5$	622.40	58.02 (57.78)	3.20 (3.41)	10.57 (10.62)	91
(53)	$C_{25}H_{15}CrFeN_3O_5$	503.83	55.07 (54.45)	2.77 (3.51)	7.71 (8.69)	-
(54)	$C_{15}H_6CrFeN_2O_7S$	454.12	37.03 (37.32)	1.33 (1.80)	6.17 (6.01)	125 (Zers.)
(55)	$C_{13}H_5CrFeNO_7$	394.97	39.53 (38.93)	1.28 (1.29)	3.55 (3.22)	-
(56)	$C_{12}HCrN_2O_{11}Re$	587.35	24.54 (24.56)	0.17 (0.70)	4.77 (5.67)	153 (Zers.)
(58)	$C_{17}H_{11}FeNO_9W$	612.98	33.31 (33.39)	1.81 (1.81)	2.29 (2.32)	72
(61)	$C_{42}H_{31}ClCrN_4O_5P_2Pt$	988.34	51.05 (51.57)	3.16 (3.75)	2.83 (3.06)	-

5.4.13. Umsetzung von $\text{NEt}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ (49) mit
 $[\text{FeCpCl}(\text{CO})_2]$

Die 1 mmol Nitrilimin-Komplex 49 enthaltende Lösung (vergl. 5.4.6.) wird auf -78° gekühlt und dann mit 0.21 g (1 mmol) $[\text{FeCpCl}(\text{CO})_2]$ versetzt. Die nach Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht erhaltene rotorange Lösung wird zur Trockne eingengt, die etherlöslichen Bestandteile herausgelöst (3 x 20 ml) und die vereinigten Etherlösungen wieder vom Lösungsmittel befreit. Umfällung des Rohprodukts aus CH_2Cl_2 /Hexan ergibt ein ockerfarbendes Pulver (60).

Ausbeute : 0.13 g (32 % d. Th.)

5.4.14. Umsetzung von $\text{NEt}_3\text{H} [\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ (49) mit
 $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2(\text{BF}_4)_2$

0.5 mmol 49 und 0.42 g (0.25 mmol) $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2(\text{BF}_4)_2$ läßt man wie unter 5.4.13. reagieren und arbeitet analog auf. Man erhält ein schwach gelbes Pulver (61).

Ausbeute : 0.3 g (61 % d. Th.)

5.5. Isocyanidsynthesen am Metall

5.5.1. Darstellung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CNMe}] \text{PF}_6$ mit Hilfe von $\text{MeN}(\text{SiMe}_3)_2$

0.57 g (2.4 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_3] \text{Cl}$ werden in 15 ml THF suspendiert und mit 0.45 g (2.5 mmol) $\text{MeN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Nach 30 Minuten hat sich eine klare orange Lösung gebildet. 3tägiges Rühren bei Raumtemperatur oder 4stündiges Erhitzen zum Rückfluß führt zur Abscheidung eines gelben Produkts. Überführung des Rohprodukts in das PF_6 -Salz und Umkristallisation aus Aceton/Ether liefert gelbes kristallines 38.

Ausbeute : 75 mg (14 % d. Th.)

Elementaranalyse :	% C	% H	% N
ber. :	29.78	2.23	3.86
gef. :	29.11	2.37	4.07

5.5.2. Darstellung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNMe}]$ mit Hilfe von $\text{MeN}(\text{SiMe}_3)_2$

0.34 ml (2.5 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 0.5 g (2.7 mmol) $\text{MeN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in 10 ml THF 8 Tage lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

Ausbeute : 0.18 g $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNMe}]$ (35 % d. Th.)

Elementaranalyse :	% C	% H	% N
ber. :	34.49	1.45	6.70
gef. :	34.68	1.50	6.72

5.5.3. Darstellung von $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3] \text{PF}_6$ mit Hilfe von $[\text{PhNSiMe}_3]^-$

0.5 ml (3 mmol) $\text{PhNH}(\text{SiMe}_3)$ werden in 5 ml Hexan mit 1.85 ml n-Butyllithium (15 %ige Lösung in Hexan) versetzt. Der entstehenden weißen Suspension werden 0.72 g (3 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_3] \text{Cl}$ zugesetzt und 1 ml THF zugegeben. Es entsteht eine gelbbraune Lösung, die nach 2 Stunden filtriert wird und anschließend 2ml ClSiMe_3 zugegeben werden. Es fällt sofort eine gelbe Substanz aus. Man läßt weitere 2 Stunden rühren, filtriert von der tiefroten Lösung ((1)) ab und nimmt den gelben Rückstand mit Wasser auf. Mit NH_4PF_6 fällt ein gelbes Produkt aus das aus Aceton/Ether umgefällt wird.

Ausbeute : 15 mg $[\text{FeCp}(\text{CNPh})_3] \text{PF}_6$ (1 % d. Th.)

5.5.4. Darstellung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CNMe}] \text{PF}_6$ (38) aus $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CONHMe}]$

0.3 g (1.28 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CONHMe}]$ in 30 ml THF werden

mit 0.8 ml ClSiMe_3 und 3 ml NEt_3 versetzt. Die Fällung des auftretenden Niederschlags wird nach 1 Stunde durch Zugabe von 50 ml Ether vervollständigt. Nach Filtration und Auflösen des Rückstandes in Wasser fällt NH_4PF_6 ein gelbes Produkt 38, das aus Aceton/Ether umkristallisiert wird.

Ausbeute : 70 mg (15 % d. Th.)

5.5.5. Darstellung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CNMe}] \text{PF}_6$ (38) aus $[\text{FeCp}(\text{CO})_3] \text{Cl}/\text{MeNH}_2/\text{ClSiMe}_3$

In die Suspension von 1 g (4.16 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_3] \text{Cl}$ in 100 ml Ether leitet man für 30 Minuten Methyamin. Nach Filtration wird auf ein Drittel eingeeengt und nach Zugabe von 15 ml ClSiMe_3 4 Tage unter Rückfluß gekocht, wobei gegen Ende 2 x 5 ml NEt_3 zugesetzt werden. Aufarbeitung des Niederschlags wie unter 5.5.4. liefert gelbe Kristalle von 38.

Ausbeute : 0.2 g (14 % d. Th.)

5.5.6. Darstellung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CNCMe}_3] \text{PF}_6$

Eine Suspension von 0.6 g (2.5 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_3] \text{Cl}$ in 50 ml Ether wird mit 5 ml tert.-Butylamin versetzt und nach 30 Minuten von Unlöslichem abfiltriert. Man engt nahezu

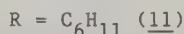
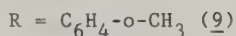
vollständig ein, nimmt mit 30 ml Ether wieder auf und gibt 5 ml ClSiMe_3 und 2 ml NEt_3 zu. Nach 2 Tagen wird der entstandene Feststoff abfiltriert und wie unter 5.5.4. aufgearbeitet. Man erhält gelbe Kristalle von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{CNCMe}_3]\text{PF}_6$.

Ausbeute : 0.11 g (14 % d. Th.)

Elementaranalyse :	% C	% H	% N
ber. :	35.58	3.48	3.46
gef. :	35.31	3.81	3.38

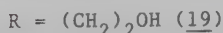
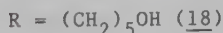
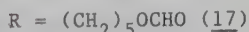
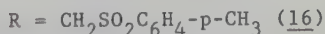
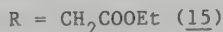
Zusammenfassung

- 1.) Die Reduktion der kationischen Triisocyanideisen-Komplexe $[\text{FeCp}(\text{CNR})_3] \text{X}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_3, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{11}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$) mit elektropositiven Metallen führt zu den Bis(cyclopentadienyl)tetraisocyanid-eisen-Komplexen :



Dabei reicht zur Reduktion der Arylisocyanid-Komplexe Zinkstaub aus, während die Alkylisocyanid-Komplexe nur mit Natrium sand reduzierbar sind. .

- 2.) Die Einführung funktioneller Isocyanide in den Carbonylgrundkörper $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ gelingt auf schonende Weise durch Umsetzung des Monoacetonitril-Komplexes $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCMe}]$ mit den entsprechenden Isocyaniden. Die Komplexe



in denen der Isocyanid-Ligand terminal oder als Brücke vorliegt, erhält man in guten Ausbeuten.

3.) 4-Chlor-butylisocyanid bildet mit einer Reihe von Metallverbindungen "normale" Isocyanid-Komplexe wie



Die Bildung des dimeren Platin-Komplexes

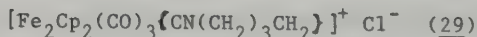


aus $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ und 4-Chlor-butylisocyanid beinhaltet eine oxidative Addition.

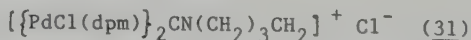
Bei der Reaktion mit $(\text{NMe}_4)_2 [\text{CrS}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_3]$ kommt die alkylierende Wirkung der 4-Chlor-alkyl-Funktion zum Zuge : Es entsteht der an beiden Schwefelatomen alkylierte Komplex



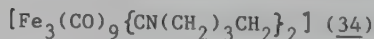
Die Reaktion von $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ mit $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCCH}_3]$ führt schließlich unter spontaner Cyclisierung zum μ_2 -Carbin-Komplex

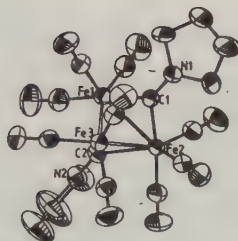


Analog verhält sich das Isocyanid beim Einbau in den Palladium-Komplex $[\text{PdCl}(\text{dpm})]_2$:



Die Tri Eisen-Cluster $(\text{NMe}_4)[\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ reagieren mit 4-Chlor-butylisocyanid unter Bildung des μ_2 -, μ_3 -Biscarbin-verbrückten, durch eine Röntgenstrukturanalyse gesicherten Komplex



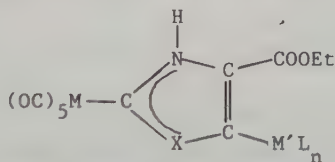


ORTEP - Zeichnung von 34

4.) Die α -deprotonierten Isocyanessigester-Komplexe

$\text{Li}[\text{M}(\text{CNCHCOOEt})(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) gehen mit den metallorganischen Dipolarophilen $\text{L}_n\text{M}'-\text{C}\equiv\text{X}$ ($\text{X} = \text{NR}, \text{S}, \text{O}$)

$[3 + 2]$ -Cycloadditionen ein. Von den entstehenden Produkten



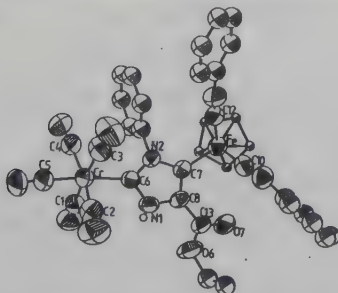
$\text{M} = \text{Cr}, \text{L}_n\text{M}' = \text{FeCp}(\text{CNPh})_2, \text{X} = \text{NPh}$ (41)

$\text{M} = \text{W}, \text{L}_n\text{M}' = \text{FeCp}(\text{CNPh})_2, \text{X} = \text{NPh}$ (42)

$\text{M} = \text{W}, \text{L}_n\text{M}' = \text{FeCp}(\text{CO})_2, \text{X} = \text{S}$ (44)

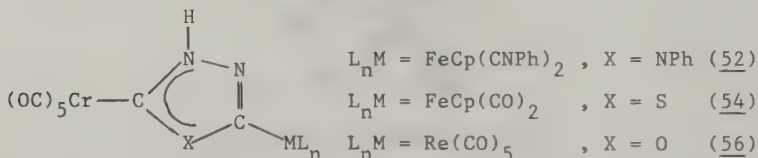
$\text{M} = \text{W}, \text{L}_n\text{M}' = \text{Re}(\text{CO})_5, \text{X} = \text{O}$ (48)

wurde Komplex 41 röntgenstrukturanalytisch charakterisiert:



ORTEP - Zeichnung von 41

- 5.) Entsprechend bildet auch das Chrom-Nitrilimin NEt_3H $[\text{Cr}(\text{CNNH})(\text{CO})_5]$ mit $\text{L}_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{X}$ ($\text{X} = \text{NPh}, \text{S}, \text{O}$) die Zweikern-Komplexe



- 6.) Der als Metallo-Nitrilylid auffaßbare α -deprotonierte Isocyanessigester-Komplex läßt sich durch Koordination an Eisen in Form von



stabilisieren.

- 7.) Die Darstellung von Isocyaniden aus Carbonyl-Liganden unter Erhalt der Metall-C-Bindung gelingt durch Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)methylamin. Auch mit primären Aminen und anschließender "Sauerstoffabspaltung" durch $\text{ClSiMe}_3/\text{NEt}_3$ lassen sich aus Carbonylen Isocyanide am Komplex darstellen.

Literaturverzeichnis :

- 1) P.L. Pauson und W.H. Stubbs, Angew. Chem. 74, 466 (1962).
- 2) G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, Comprehensive organometallic chemistry, Pergamon Press New York (1982)
 - a) Fe : IV, 523
 - b) Ru : IV, 826
 - c) Os : IV, 1044
 - d) Co : V , 17
 - e) Rh : V , 363
 - f) Ni : VI, 128
 - g) Pd : VI, 270
 - h) Pt : VI, 494.
- 3) R.D. Adams und F.A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. 94, 6193 (1972).
- 4) K.K. Joshi, O.S. Mills, P.L. Pauson, B.W. Shaw und W.H. Stubbs, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1965, 181.
- 5) M.J. Mays, J.A.S. Howell, J.D. Hunt und O.S. Mills, J. Organomet. Chem. 128, C29 (1977).
- 6) M.J. Boylan, J. Bellerby, J. Newman und A.R. Manning, J. Organomet. Chem. 47, C33 (1973).
- 7) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G.Christian, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 866 (1978).
- 8) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, Angew. Chem. 90, 920 (1978).
- 9) F. Schoder, Diplomarbeit Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1981).

- 10) N.J. Coville, M.O. Albers und E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, 1389.
- 11) J. Bellerby, M.J. Boylan, M. Ennis und A.R. Manning, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1185.
- 12) G. McNally, P.T. Murray und A.R. Manning, J. Organomet. Chem. 243, C87 (1983).
- 13) A. Mayr, Dissertation Ludwig-Maximilian-Universität München (1978).
- 14) R.D. Rieke, Topics in current chemistry 59, 13 (1975).
- 15) W.P. Fehlhammer, Habilitationsschrift, Universität München (1976).
- 16) A. Völkl, Dissertation Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1983).
- 17) D. Achatz, Dissertation Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1982).
- 18) W. Strohmeier und K. Gerlach, Chem. Ber. 84, 398 (1961).
- 19) J.A. Labinger und S. Madhavan, J. Organomet. Chem. 134, 381 (1977).
- 20) I.L.C. Campbell und F.S. Stephens, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 982.
- 21) R.O. Adams, F.A. Cotton und J.M. Troup, Inorg. Chem. 13, 257 (1974).
- 22) U. Plaia, Dissertation (1986).
- 23) U. Plaia, H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, J. Am. Chem. Soc. 107, (1985).
- 24) F. Beck, Dissertation Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1980).

- 25) B. Weinberger und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 92, 478 (1980).
- 26) R. Appel, *Angew. Chem.* 87, 863 (1975).
- 27) G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive organometallic chemistry III*, 831, Pergamon Press New York (1982).
- 28) R.A. Michelin, G. Facchin und P. Uguagliati, *Inorg. Chem.* 23, 961 (1984).
- 29) J. Chatt, C.M. Elson, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards und G.H.D. Royston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 165.
- 30) W. Ludwig und D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.* 269, 171 (1984).
- 31) W. Ludwig, Dissertation Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1984).
- 32) S. Willis, A.R. Manning und F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 23.
- 33) S. Willis, A.R. Manning und F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 186.
- 34) M.M. Olmstead, H. Hope, L.S. Benner und A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5502 (1977).
- 35) R.D. Adams, D.A. Katahira und L.W. Yang, *Organometallics* 1, 231 (1982).
- 36) J.A.S. Howell und P. Mathur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 263.
- 37) D. Lentz, I. Brüdgam und H. Hartl, *Angew. Chem.* 97, 115 (1985).

- 38) L.T.J. Delbaere, L.J. Kruczinsky und D.W. McBride,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 307.
- 39) F. Yip-Kwai Lo, G. Longoni, P. Chini, L.D. Lower und L.F.
Dahl, J. Am. Chem. Soc. 102, 7691 (1980)
- 40) W.K. Wong, G. Wilkinson, A.M. Galas, M. Thornton-Pett und
M.B. Hursthouse, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 2496.
- 41) W.K. Wong, K.W. Chiu, G. Wilkinson, A.M. Galas, M. Thorn-
ton-Pett und M.B. Hursthouse, J. Chem. Soc. Dalton Trans.
1983, 1557.
- 42) J.W. Kolis, E.M. Hoet, M. Drezdzonek, K.H. Whitmire und
D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. 104, 6134 (1982).
- 43) U. Schöllkopf und F. Gerhart, Angew. Chem. 80, 842 (1968)
und Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 805 (1968).
- 44) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 89, 351 (1977).
- 45) U. Schöllkopf, Pure Applied Chem. 51, 1347 (1979).
- 46) F. Gerhart und U. Schöllkopf, Tetrahedron Lett. 1968, 6231.
- 47) K.W. Henneke, U. Schöllkopf und T. Neudecker, Liebigs Ann.
Chem. 1979, 1370.
- 48) U. Schöllkopf, P.H. Porsch und H.H. Lau, Liebigs Ann.
Chem. 1979, 1440.
- 49) I. Hoppe und U. Schöllkopf, Liebigs Ann. Chem. 1980, 819.
- 50) U. Schöllkopf, H.H. Lau, K.H. Scheunemann, E. Blume und
K. Madawinata, Liebigs Ann. Chem. 1980, 1348.
- 51) U. Schöllkopf und K.H. Scheunemann, Liebigs Ann. Chem.
1980, 1348.
- 52) T. Saegusa, Y. Ito, H. Kinoshita und S. Tomita, J. Org.
Chem. 36, 3316 (1971).

- 53) T. Saegusa und Y. Ito, *Synthesis* 1975, 291.
- 54) A.M. van Leusen, *Lect. Heterocycl. Chem.* 5, 111 (1980).
- 55) A.M. van Leusen, F.J. Schaart und D. van Leusen,
J. Royal Netherl. Chem. Soc. 98, 258 (1979).
- 56) S.P.J.M. van Nispen, J.H. Bregmann, D.G. van Engen und
A.M. van Leusen; H. Saikachi, T. Kitagawa und H. Sasaki,
J. Royal Netherl. Chem. Soc. 101, 28 (1982).
- 57) A.M. van Leusen und J. Wildemann, J. Royal Netherl. Chem.
Soc. (Engl.) 101, 202 (1982).
- 58) D. Achatz, U. Plaia, A. Völkl und W.P. Fehlhammer,
Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 59) A. Völkl und W.P. Fehlhammer, unveröffentl. Ergebnisse.
- 60) I. Ugi, *Neuere Methoden IV*, 52 (1966).
- 61) I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann,
Angew. Chemie 77, 492 (1965).
- 62) B.F. Hallam und P.L. Pauson, J. Chem. Soc. 1956, 3030.
- 63) P.B. Hitchcock, R.F. Lappert und P.L. Pye, J. Chem. Soc.
Dalton Trans. 1977, 2160.
- 64) E. Ludger, ¹³C-NMR-Spektroskopie 48ff, Steinkopf Verlag
Darmstadt (1980).
- 65) L.F. Farnell, E.W. Randall und E. Rosenberg, *Chem. Commun.*
1971 1078.
- 66) L. Busetto und A. Palazzi, *Inorg. Chim. Acta* 18, L31 (1976).
- 67) F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, J. Organomet.
Chem. 113, 11 (1976).
- 68) M.F. Lappert und D.L. Pye, J. Chem. Soc. Dalton Trans.
1977, 1283.

- 69) J.A. Connor, E.M. Jones, E.W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2419.
- 70) A. Völkl, Persönl. Mitteilung, vergl. auch Lit. 58).
- 71) O.A. Gansow, D.A. Schexnayder und B.J. Kimura, J. Am. Chem. Soc. 94, 3406 (1972).
- 72) E.O. Fischer, K.R. Schmid, W. Kalbfuß und C.G. Kreiter, Chem. Ber. 106, 3893 (1973).
- 73) C.G. Kreiter und N. Formacek, Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.) 11, 141 (1972).
- 74) E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 56, C37 (1973).
- 75) z.B. Georg Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie III, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1981).
- 76) L. Busetto und A. Palazzi, Inorg. Chim. Acta 19, 233 (1976).
- 77) F.B. McCormick und R.J. Angelici, Inorg. Chem. 18, 1231 (1979).
- 78) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, J. Organomet. Chem. 199, 87 (1980).
- 79) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, Angew. Chem. 89, 660 (1977).
- 80) W.P. Fehlhammer und A. Mayr, J. Organomet. Chem. 191, 153 (1980).
- 81) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und B. Olgemüller, Angew. Chem. 87, 290 (1975).
- 82) W.P. Fehlhammer und A. Mayr, Angew. Chem. 87, 290 (1975).

- 83) vergl. auch Lit. 13).
- 84) R.J. Angelici, P.A. Christian, B.D. Dombeck und G.A. Pfeffer, J. Organomet. Chem. 67, 287 (1974).
- 85) R.J. Angelici und L.J. Blacik, Inorg Chem. 11, 1754 (1972).
- 86) J. Chatt, R.L. Richards und G.H.D. Royston, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1433.
- 87) K. Rühlmann, Chem. Ber. 99, 776 (1966).
- 88) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1976).
- 89) R.B. King und F.G.A. Stone, Inorg. Synth. 7, 110 (1963).
- 90) E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. 9b, 618 (1954).
- 91) E.O. Fischer und K. Pleske, Chem. Ber. 91, 618 (1958).
- 92) C.D. Cook und G.S. Janhal, J. Am. Chem. Soc. 90, 1464 (1968).
- 93) M.A. Anker, J. Chatt, G.J. Leigh und A.G. Wedd, J. Chem. Soc Dalton Trans. 1975, 2639.
- 94) R. Colton, R.H. Farthing und M.J. McCormick, Austr. J. Chem. 26, 2607 (1973).
- 95) M.D. Curtius und R.J. Klinger, J. Organomet. Chem. 161, 23 (1978).
- 96) W. Hieber und G. Brendel, Z. anorg. allg. Chem. 289, 324 (1957).
- 97) H.A. Hodali und D.F. Shriver, Inorg. Chem. 18, 1236 (1979).
- 98) L. Busetto, U. Belluco und R.J. Angelici, J. Organomet. Chem. 18, 213 (1969).
- 99) B.D. Dombeck und R.J. Angelici, Inorg. Synth. 17, 100 (1977).

- 100) P. Hirschmann, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1983).
- 101) T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 165 (1955).
- 102) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie III, 2015 , Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1981).
- 103) L. Busetto und R.J. Angelici, Inorg. Chim. Acta 2, 391 (1968).

Lebenslauf :

Name : Friedrich Schoder

Geburtsdatum : 26. September 1952

Geburtsort : Nürnberg

Eltern : Adam Schoder, selbstständiger Kaufmann
Hanne Schoder, geb. Roderer, Rentnerin

Familienstand : ledig

Schulbildung : 1959 - 1963 Volksschule an der Pfisterstraße,
Fürth
1963 - 1972 Hardenberg - Gymnasium, Fürth
23. Juni 1972 Zeugnis der Reife

Wehrdienst : Juli 1972 - Sept. 1973

Studium : Okt. 1973 Beginn des Chemiestudiums an der
Friedrich - Alexander - Universität,
Erlangen - Nürnberg
Nov. 1980 Diplomchemiker - Hauptprüfung
Dez. 1980 - Okt. 1981 Diplomarbeit
30. Okt. 1981 Diplomzeugnis
Nov. 1981 Beginn der Dissertation

Tätigkeiten : Okt. 1978 - April 1979 und April 1980 -
Okt. 1980 Stud. Hilfskraft am Lehrst. für
elektr. Energieversorgung
Jan. 1981 - April 1982 Stud./Wissenschaftl.
Hilfskraft am Inst. f. anorg.
Chemie II
Mai 1982 - Okt. 1984 Wissenschaftl. Mitarbei-
ter am Inst. f. anorg. Chemie II
seit Nov. 1984 Wissenschaftl. Mitarbeiter
am Inst. f. anorg. und analyt.
Chemie der Freien Universität,
Berlin

